# Ueber die Abhängigkeit der chemischen Affinität einiger Metalle von ihrer Verteilung

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität
zu Marburg

vorgelegt von

Ewald Schuth

aus Berzhahn
(Reg.-Bez. Wiesbaden)

Marburg 1937

Dissertations-Druckerei Heinr. & J. Lechte,
Emsdetten (Westf.)

# Ueber die Abhängigkeit der chemischen Affinität einiger Metalle von ihrer Verteilung

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität
zu Marburg

vorgelegt von

Ewald Schuth
aus Berzhahn
(Reg.-Bez. Wiesbaden)

Marburg 1937

Dissertations-Druckerei Heinr. & J. Lechte,
Emsdetten (Westf.)

Als Dissertation angenommen am 28. Juni 1937.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck.
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Thiel.
Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juli 1937.

---

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.
Dekan: Prof. Dr. phil., Dr. Ing. Wachtsmuth.

Aus den Erfahrungen, die man auf dem Gebiet der Katalyse gemacht hat, weiß man, daß ein feiner Verteilungszustand katalytisch wirksamer Substanzen die Aktivität erheblich steigern kann. Eine besonders feine Verteilung hat sich durch Benutzung von Trägersubstanzen erzielen lassen. Diese Tatsache ist der Ausgangspunkt der Zwei- und Mehrstoffkatalyse gewesen. Man stellt sich die Wirkung der Trägersubstanzen nach Taylor so vor, daß man in ihnen aktive Zentren annimmt. An diesen Zentren sollen sich kleinste Gitterbruchstücke befinden, die durch ihre räumliche Lagerung im Verteilungsmittel am Zusammentreten zu größeren Gitterteilen, also an der Rekristallisation gehindert werden.

R. Schenck und Mitarbeiter[1] haben gezeigt, daß die weitaus größte Zahl solcher Trägersubstanzen dem auf ihnen niedergeschlagenen Stoff gegenüber, keineswegs chemisch inaktiv ist, wie das die Taylor'sche Theorie annimmt. So ließ sich z. B. beim Eisen nachweisen, daß seine chemischen Eigenschaften bei der Oxydation andere sind, wenn es in Magnesiumoxyd oder Manganoxydul verteilt ist (Mischkristallbildung), und wieder andere, wenn es von den Oxyden des Calciums, Aluminiums oder Titans begleitet ist (Verbindungsbildung). Die Ursache dieser Verschiedenheiten wurde in Mischkristall- und Verbindungsbildung gefunden.

Ein Stoff, der im untersuchten Temperaturbereich mit dem niederen Oxyde des Eisens weder Mischkristalle noch Verbindungen bildete, ist das Berylliumoxyd. Unter Benutzung des Berylliumoxyds als Verteilungsmittel, das sich als chemisch inaktiv gegenüber Eisenoxydul erwiesen hatte, sollte in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, welche aktivierende Wirkungen sich allein durch feine Verteilung des Eisens und der ihm nahe verwandten Metalle Kobalt und Nickel erzielen ließen.

---

[1] Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927) 146. R. Schenck, H. Franz, H. Willeke, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929) 1.

Die Methode, mit der sich der Verteilungszustand messen läßt, ergibt sich aus den Erfahrungen, wie sie bei der Prüfung der Sauerstofflöslichkeit im Eisen gemacht worden sind[2]. Man hat bei diesen Versuchen gesehen, daß zwischen dem, was nach der Phasenregel als Löslichkeit zu bezeichnen ist, und dem Verteilungszustand des untersuchten Präparates ein enger Zusammenhang besteht. Man konnte dort durch Wärmebehandlung (Tempern) feinverteilte, also aktive Präparate in weniger aktive umwandeln, was an der aufgenommenen Menge Sauerstoff zu erkennen war. So kann man, ausgehend von diesen Versuchen, den Zerteilungsgrad eines Präparates messen durch die Menge des vom Metall aufgenommenen Sauerstoffs unter Berücksichtigung der zugehörigen Gleichgewichtsverhältnisse in der $CO_2$/CO-Atmosphäre.

Einen weiteren Beitrag zur Klärung dieser Frage der Aktivierung der Metalle, wie R. Schenck diese Erscheinungen bezeichnet hat, liefert eine Arbeit von R. Schenck und F. Kurzen[3], die sich mit dem Einfluß der Adsorption des Palladiums an Silicagel und Aluminiumoxyd auf den Zersetzungsdruck des Palladiumoxyds befaßt. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß Palladiumoxyd, das an Silicagel oder an Tonerde adsorbiert war, zu einer erheblich festeren Bindung des Sauerstoffs im Palladiumoxyd veranlaßt wird, daß aber dieser Einfluß der Adsorption durch Wärmebehandlung zu einem erheblichen Teil rückgängig gemacht werden kann. Es bleibt also immer noch ein Restbetrag der Aktivierung gegenüber zusatzlosen Metallpräparaten.

Zur Deutung der beschriebenen Verhältnisse ist von Vorteil, die Erscheinungen der Rekristallisation für den Fall des Palladiums zu betrachten. Die Temperatur, oberhalb deren Rekristallisation eines Metalles stattfinden kann, ist nach Tammann ungefähr die halbe absolute Schmelztemperatur. Da Palladium bei 1549° C. schmilzt, liegt die Rekristallisationstemperatur ungefähr bei 638° C. Bei 780° bzw. 800° C, wo die genannten Versuche durchgeführt sind, befindet man sich also im Temperaturbereich, in dem Rekristallisation (Sinterung)

---

[2] R. Schenck und Th. Dingmann, Z. anorg. u. allg. Chem. 171 (1928) 239. R. Schenck, Th. Dingmann, P. H. Kirscht, H. Kortengräber, Z. anorg. und allg. Chem. 206 (1932) 73.

[3] R. Schenck und F. Kurzen, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934) 97.

möglich ist. Da die dort untersuchten Präparate bei tiefen Temperaturen (weit unter 638° C) hergestellt und nur kurze Zeit bei höherer Temperatur (800° C) nachbehandelt wurden, sind die Präparate nur wenig gesintert. Sinterung ist daher bei den untersuchten Präparaten der Arbeit von Schenck und Kurzen möglich und in der Tat beobachtet worden. Jedoch blieb ein Anteil zurück, der durch Sintern nicht in den Normalzustand des kompakten Palladiums überführt werden konnte. Man muß also bei den aktiven Zentren Taylors unterscheiden zwischen sinterbaren und nichtsinterbaren aktiven Teilen.

Mit der Untersuchung solcher nicht rekristallisierbarer aktiver Zentren beschäftigt sich die vorliegende Untersuchung. Warum die zu untersuchenden Metallpräparate nur nicht sinterbare aktive Stellen besitzen müssen, sei kurz gezeigt.

Beim Eisen, Kobalt und Nickel liegen die Rekristallisationstemperaturen bei 623°, 608° und 639° C. Ist man in der Lage, die Metalle bei Temperaturen herzustellen, die unterhalb der Sinterungsgrenze liegen, so gelangt man zu hochaktiven Präparaten, wie z. B. den pyrophoren Metallen dieser Gruppe. Vorausgesetzt ist allerdings dabei, daß die Reaktion, der das Metall seine Entstehung verdankt, keine großen lokalen Temperatursteigerungen hervorruft; diese Bedingungen sind erfüllt z. B. bei der Reduktion des Eisenoxalates mit Wasserstoff bei 400° C.

Auf der anderen Seite kann man zu Präparaten gelangen, die keine oder nur wenig sinterbare Anteile enthalten, wenn man bei Temperaturen reduziert, die möglichst weit oberhalb der Rekristallisationstemperatur liegen. Wenn man dann noch, wie es in der vorliegenden Arbeit geschehen ist, die Präparate (zu besonderem Zweck) vor Beginn der Versuche lange Zeit auf einer solch hohen Versuchstemperatur beläßt, so wird man es, wie bei der Arbeit von Schenck und Kurzen, nur noch mit dem nichtsinterbaren Anteil zu tun haben.

Das Ziel dieser Arbeit ist also weiter: über die Gleichgewichtsverhältnisse der nichtsinterbaren Anteile aktivierter Metalle Näheres zu erfahren. Gerade das Berylliumoxyd wurde als Trägersubstanz verwendet, weil es, chemisch inaktiv gegenüber den Oxydulen des Eisens, Kobalts und Nickels ist. Das rührt daher, daß Berylliumoxyd im hexagonalen Kristall-

system kristallisiert und andere Gitterkonstanten besitzt wie die Metalloxyde der Eisenreihe, die vielfach kubisch kristallisieren. Weiterhin bildet Berylliumoxyd im fraglichen Temperaturbereich (700—900° C) keine Verbindungen mit dem Eisenoxydul.

Als Metalle, deren Zerteilungsgrad gemessen werden sollte, wurden die Metalle der Eisengruppe gewählt, um den Anschluß an frühere Arbeiten, insbesondere über Oxydationsgleichgewichte feinverteilten Eisens herzustellen. Experimentell wurde die Arbeit so durchgeführt, daß die Metall-Berylliumoxydpräparate, auf deren Herstellung weiter unten näher eingegangen wird, nach sorgfältigster und schärfster Reduktion mittels trockenen Wasserstoffes und der darauf folgenden Entfernung des gelösten Wasserstoffes, in der von R. Schenck und Mitarbeitern entwickelten Gleichgewichtsapparatur durch Aufgabe von geringen Kohlendioxydmengen einer partiellen Oxydation unterworfen wurden. Um die Oxydation in kleinen Schritten vor sich gehen zu lassen, wurde zu Beginn der Versuchsreihen nicht mit reiner Kohlensäure sondern mit Kohlensäure-Kohlenoxydmischungen gearbeitet.

Nach jeder Gasaufgabe wurde bis zur Einstellung des Gleichgewichtes etwa drei bis vier Tage gewartet, und schließlich das $CO_2$/CO-Gemisch analysiert. Auf diese Weise kann der vom Bodenkörper aufgenommene Sauerstoff ermittelt werden.

Bei der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse wurden die im Metallanteil des Bodenkörpers enthaltenen Mengen Sauerstoff in Gewichtsprozenten als Abszissen und die Kohlendioxydprozente der Gasphase als Ordinate aufgetragen. Allgemein ist zu diesen Diagrammen zu sagen, daß mit zunehmendem Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers der Kohlendioxydgehalt der Gasphase steigt bis zu einem Punkt, bei dem die Kurve mit einer mehr oder weniger scharfen Wendung in eine Horizontale übergeht. Diese Horizontale entspricht dem Phasenpaar Metalloxyd — kompaktes Metall, im Falle des Eisens: Wüstit — Kompaktes Eisen.
(Wüstit = $Fe_3O_4$-haltiges Eisenoxydul).

# Versuchsanordnung.

## a) Herstellung der Bodenkörper.

Zur Herstellung der Eisen-, Nickel- und Kobalt-Berylliumoxydpräparate, wurden aus den reinsten Nitraten des Eisens, Nickels, Kobalts und Berylliums, deren Reinheit analytisch nachgeprüft wurde, Lösungen bekannten Gehaltes hergestellt. Zu einer bestimmten Menge der Berylliumnitratlösung wurde dann eine entsprechende Menge der Eisen- bzw. Nickel- bzw. Kobaltlösung zugegeben. Nach inniger Durchmischung und nach erfolgtem Einengen des Lösungsvolumens wurde das Lösungsgemisch aus einem Tropftrichter in eine stark glühende Platinschale getropft. Auf diese Weise läßt sich erreichen, daß das Wasser momentan verdampft und eine praktische Homogenität des Präparates gewährleistet wird, während bei normalem Eindampfen des Lösungsgemisches das weniger lösliche Salz als erstes ausfällt und das mechanische Homogenisieren des schließlich erhaltenen Salzgemisches, nur schlecht bewerkstelligt werden kann.

Durch längeres Glühen im elektrischen Ofen wurde dann der in der Platinschale erhaltene Rückstand in die Oxydform übergeführt. Von diesem Oxyd wurde sodann eine bestimmte Menge in ein Berylliumoxyd-Schiffchen eingewogen und etwa 24 Stunden im strömenden Wasserstoff bei 700° C reduziert.

Nachdem die Proben im Wasserstoffstrom erkaltet waren, wurden sie in die weiter unten beschriebene Versuchsapparatur überführt.

In der Apparatur wurden dann die Präparate, um etwaigen bei der Überführung aufgenommenen Sauerstoff zu entfernen, noch einmal einer Nachreduktion unterworfen. Während dieser Nachreduktion erfolgten die ersten Wasserstoffaufgaben alle 3—4 Stunden, später wurde der Wasserstoff

alle 10—12 Stunden erneuert. Im Ganzen dauerte die Nachreduktion etwa 200—220 Stunden.

Nach dieser Nachreduktion ist unbedingt anzunehmen, daß die Präparate auch nicht mehr die geringste Spur Sauerstoff enthalten. Allerdings werden unter diesen Umständen beträchtliche Mengen Wasserstoff gelöst, die durch mehrtägiges Erhitzen im Hochvacuum wieder entfernt werden mußten. Denn es ist einleuchtend, daß die vollständige Entfernung des gelösten Wasserstoffs notwendig ist, da der gelöste Wasserstoff einen Teil des zur Oxydation bestimmten Gases verbraucht, und so u. U. einen wesentlich höheren $O_2$-Gehalt vortäuscht.

Es sei hier bemerkt, daß auch die Wasserstoffaufnahme von der jeweiligen Verteilung des Metalls abhängig ist. Ich konnte rein qualitativ feststellen, daß die feiner verteilten Proben weit mehr Wasserstoff enthielten, als die weniger fein verteilten.

Am ersten Tag des Abpumpens des gelösten Wasserstoffes kann man schon alle 5—6 Stunden einen am Manometer ablesbaren Wasserstoffdruck feststellen. Später kann man dann nur noch im Zeitraum von etwa 12 Stunden am Manometer einen geringen Druck sich einstellen sehen. Erst nach etwa achttägigem Erhitzen im Hochvacuum kann man annehmen, daß in der Probe kaum noch eine in Betracht kommende Menge Wasserstoff vorhanden ist, wenn auch selbst nach 8 Tagen bei etwa 24stündigem Stehen mit der Toeplerpumpe noch allerdings verschwindend geringe Mengen Gas abgezogen werden können.

Die Vorbereitung der Bodenkörper erfordert daher unter Berücksichtigung all dieser Momente etwa 2½—3 Wochen Zeit.

### b) Herstellung der Gase.

#### 1. Wasserstoff.

Der für die oben beschriebenen äußerst sorgfältigen Reduktionen benötigte Wasserstoff wurde aus 30%iger Kalilauge elektrolytisch an Nickelelektroden hergestellt. Der entwickelte

Wasserstoff wurde zunächst zur Entfernung von etwa beigemischten Sauerstoffes über glühendes Kupfer geleitet; weiter passierte er ein Gefäß mit konz. Kalilauge, um etwaige $CO_2$ zu entfernen, und schließlich ein U-Rohr mit festem Ätzkali und ein Trockenrohr mit Phosphorpentoxyd, um so vollkommen trocken und rein einem Quecksilbergasometer zugeführt werden zu können.

2. Kohlendioxyd.

Das für die Aufoxydation der Metallpräparate notwendige Kohlendioxyd wurde aus Magnesiumcarbonat hergestellt. Das getrocknete Magnesiumcarbonat wurde in ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr gefüllt, und dieses Rohr in einen Ofen überführt. Das Rohr wurde sodann vakuumdicht an die Apparatur angeschlossen und evakuiert. Nachdem Hochvacuum hergestellt worden war, wurde unter ständigem Abpumpen vorsichtig mit dem Erhitzen begonnen, da die Entwicklung des Kohlendioxyd oft plötzlich einsetzt. Die entwickelte Kohlensäure wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und einem als Gasometer dienendem Glasballon zugeführt, der vorher vollkommen luftleer gepumpt und, um ganz sicher zu gehen, mit reinem Kohlendioxyd mehreremale ausgespült worden war.

3. Kohlenmonoxyd.

Da man bei dieser Art Versuche die Aufoxydation sehr vorsichtig mit sehr feiner Dosierung an Kohlendioxyd vornehmen muß, kann man wenigstens zu Beginn nicht nur mit Kohlendioxyd arbeiten, sondern man stellt sich ein Mischgas aus Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd her, und kann so wirklich sehr geringe Kohlendioxydaufgaben machen. Das zu diesem Zweck benötigte Kohlenmonoxyd wurde aus reinster wasserfreier Ameisensäure und ebensolcher Schwefelsäure hergestellt. Das entstandene Gas wurde, nachdem es über festem Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd getrocknet worden war, ebenfalls in einem als Gasometer dienendem Glasballon aufbewahrt.

## Apparatur.

Die Durchführung der Versuche erfolgte in der von R. Schenck und seinen Mitarbeitern entwickelten Gleichgewichtsapparatur, wie sie für die Aufklärung der Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen verwandt worden ist.

Da diese Apparatur bereits in früheren Arbeiten eingehend geschildert worden ist[4], sei hier nur noch auf das Wesentliche eingegangen.

Als Reaktionsraum dienten Pythagorasrohre, die in einem mit einer Chrom-Nickel-Drahtwicklung versehenen elektrischen Ofen auf die jeweilige Temperatur erhitzt werden konnten. Um eine besonders gleichmäßige Wärmeverteilung innerhalb des Ofens zu gewährleisten, befand sich in dem Ofen ein Stahlblock, in den die Reaktionsrohre eingeführt werden konnten. Es war so möglich, in dem Ofen eine konstante Temperaturzone von ca. 200 mm Länge zu bekommen. Außerdem wurden durch diesen Stahleinsatz geringe Stromschwankungen ausgeglichen.

Die Rohre waren durch Glasrohre mit den Gasvorratsbehältern (je einer für $CO_2$, CO und $CO_2$/CO-Gemische) sowie mit einer Toeplerpumpe mit Phosphorpentoxyd-Gefäß und mit einer 3stufigen Quecksilberdiffusionspumpe verbunden. Außerdem gehörten noch zur Apparatur zwei Gasvolumengefäße (je eins für $CO_2$ und Co bzw. $CO_2$/CO-Gemische), sowie ein geschlossenes Manometer für die quantitative Gasmessung.

Die ganze Apparatur enthielt keine Gummiverbindung, sondern war durch Zusammenschmelzen der Glasrohre miteinander verbunden, bis auf die Porzellanrohre, die durch Glasschliffe und mit Vacuumkitt gedichtet wurden.

Die Gaszugabe geschah mittels der bereits erwähnten Volumgefäße.

Der Rauminhalt dieser Volumgefäße war durch Auswiegen mit luftfreiem Wasser bestimmt worden.

Mittels der so geeichten Volumgefäße wurde dann das Volumen des Röhrensystems (ausschließlich der Reaktions-

[4] R. Schenck und Th. Dingmann, Z. anorg. und allg. Chem. 166 (1927) 113.

rohre) bestimmt. Diese Bestimmung erfolgte so, daß man zunächst den Gasdruck für das Volumgefäß und das Röhrensystem feststellte, sodann das Volumengefäß absperrte und das Röhrensystem evakuierte. Dann wurde durch Öffnen des Hahnes am Volumengefäß die Verbindung mit dem Röhrensystem wieder hergestellt und der sich dann einstellende Gasdruck bestimmt. Aus der Differenz der beiden Druckmessungen konnte dann auf das Volumen des Röhrensystems geschlossen werden.

Die einzelnen Gaszugaben in die Reaktionsrohre erfolgten derart, daß man in das Röhrensystem eine geringe Menge Gas aus den Vorratsgefäßen einströmen ließ, und am Hauptmanometer den Druck feststellte, unter dem dieses Gas stand. Durch vorsichtiges Öffnen der Hähne an den Reaktionsrohren, die vorher evakuiert worden waren, ließ man dann die gewünschte Menge Gas in dieselben eintreten. Dann wurden die Hähne wieder geschlossen und der Druck des zurückgebliebenen Gases abgelesen. Aus der Druckdifferenz konnten dann unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperatur die in dem Reaktionsraum befindlichen Kubikzentimeter Gas errechnet werden.

## Gasanalysenapparatur.

Zur Analyse der Reaktionsgase dient ebenfalls eine bei den früheren Arbeiten von R. Schenck und Mitarbeitern[5] entwickelte Apparatur. Diese Analysenapparatur besteht im We-

Auch hier kann in ganz analoger Weise wie bei Eisen und sentlichen aus einer Gasbürette von etwa 20 ccm Inhalt, einem mit dieser Bürette verbundenen offenen Quecksilbermanometer und einem mittels Glasschliff verbundenen Absorptionsgefäß. Das Absorptionsgefäß enthält über Quecksilber als Sperrflüssigkeit etwa 10 ccm 30%ige Kalilauge, zur Absorption der Kohlensäure. Die Gasbürette besitzt eine bestimmte Marke, auf die bei der Analyse immer wieder genau eingestellt wird. Sodann wird an dem erwähnten Manometer der jeweilige Gasdruck abgelesen.

Zur Überführung der Gasprobe in die Analysenapparatur dienten kleine Quecksilberpipetten, in die das Gas in der

[5] R. Schenck und Th. Dingmann, Z. anorg. u. allg. Chem. 209 (1932) 1.

Wanne der Toeplerpumpe über Quecksilber aufgefangen wurde.

Bei der Analyse eines $CO_2$-CO-Gases verfährt man nun, um den Barometerstand sowie die Luftfeuchtigkeit unberücksichtigt lassen zu können in der Weise, daß man mit einem indifferenten Fremdgas z. B. $CO_2$-freier Luft arbeitet. Die Analyse verläuft dann folgendermaßen:

1. Einführen und Messen des Druckes eines indifferenten Gases. Druck = p 1.
2. Zufügen des Reaktionsgases. Druck: = p 2.
3. Nach der $CO_2$-Absorption. Druck: = p 3.

Aus diesen Gasdrücken errechnet sich dann der Gehalt an $CO_2$ nach folgender Gleichung:

$$\frac{p\,2 - p\,3}{p\,2 - p\,1} \cdot 100 = \%\ CO_2.$$

# Versuchsergebnisse.

a) Eisen.

Da der Verteilungsgrad in erster Linie von der Verdünnung abhängig sein mußte, wurden verschiedene Verdünnungen mit Berylliumoxyd in der bereits früher besprochenen Weise hergestellt. Es waren dies die Mischungsverhältnisse 1 Fe : 1 BeO; 1 Fe : 10 BeO und 1 Fe : 20 BeO.

Die gleichen Verhältnisse wurden auch bei den später folgenden Versuchen mit Nickel und Kobalt angewandt.

Die Durchführung der Versuche mit den Eisenpräparaten erfolgte ebenso wie auch später mit Nickel und Kobalt bei 700 und 900° C. Die beim Eisen erhaltenen Versuchsergebnisse sind in den im Anhang beigefügten Zahlentafeln 1—6, sowie in den Diagrammen der Fig. 1 und 2 zusammengestellt.

Aus diesen Versuchsreihen ist zunächst zu ersehen, daß die Verdünnung mit 1 BeO weder bei 700° noch bei 900° C keinen nennenswerten Verteilungseffekt erkennen läßt, sondern daß die Kurven ungefähr den Aufbauversuchen der früheren Arbeiten[6] mit unverdünntem Eisen entsprechen.

Jedoch beim Übergang zur Verdünnung 1 : 10 zeigt sich ein starkes Absinken der Gleichgewichtslage im fraglichen Gebiet. Dieses steigert sich noch in ganz erheblichem Maße bei der Verdünnung 1 : 20. So wird z. B. bei 700° C bei der 1 : 1 Verdünnung die Horizontale des kompakten Metalles bei einem Sauerstoffgehalt des Eisens von 0,5%, bei der 1 : 10 Verdünnung dagegen erst bei 1,5% $O_2$, und bei der Verdünnung 1 : 20 gar erst bei 7,8% erreicht. Die entsprechenden Werte bei 900° liegen bei 0,8%, 2,3% und 9,1% Sauerstoffgehalt des im Bodenkörper vorliegenden Metalles.

---

[6] R. Schenck und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929) 97.
R. Schenck und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932) 73.

Diese Sauerstoffgehalte, die ja für die einzelnen Präparate die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff unter den Gleichgewichtsbedingungen in der $CO_2$/CO-Atmosphäre darstellen, bestätigen in ganz hervorragender Weise die bereits früher von R. Schenck[7] ausgesprochene Erkenntnis, daß je sperriger die Lage der Metallatome ist, umsomehr das $CO_2$-CO-Gleichgewicht von der Normallage abweichen wird. Es wird sich in diesem Falle das Metall leichter oxydieren lassen, es zeigt somit ein unedleres Verhalten, d. h. es wird aktiver.

Dieses ist also die Ursache der Abweichungen, die von den einzelnen Forschern in früheren Arbeiten bei der Ermittlung der viel umstrittenen Sauerstofflöslichkeit insbesondere bei Eisen festgestellt worden waren. Die abnorme Sauerstoffaufnahme bei Eisen sowie anderen Metallen ist einzig und allein von dem jeweiligen Verteilungszustand des betreffenden Metalls abhängig. So wird z. B. die Sauerstoffaufnahme bei geschmolzenem Eisen unter der normalen Gleichgewichtsatmosphäre von Benedicks und Löfquist[8] mit etwa 0,05% angegeben. Etwas größer wird die Fähigkeit der Sauerstoffaufnahme unterhalb der normalen Gleichgewichtslage bei nicht geschmolzenem, aber kompaktem Metall wie Metallfolien usw. Ein eigener Versuch, der später noch erörtert werden soll, mit Eisenblech ergab eine Sauerstoffaufnahme von 0,08%. Bei Eisenpulver wird man eine noch größere scheinbare Sauerstoffaufnahme zu erwarten haben. Sie wurde von R. Schenck und Mitarbeitern[9] etwa zwischen 0,1—0,2% gefunden.

Wie die vorliegende Arbeit aber zeigt, werden diese Werte um das 10—15fache gesteigert, wenn man für eine möglichst feine Verteilung sorgt, und eine Sinterung unmöglich macht.

Ein weiterer Gegensatz gegenüber normalen Eisenpräparaten kann bei diesen fein verteilten Proben festgestellt werden, wenn man die Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet. Während bei unverdünnten Präparaten mit steigender Temperatur ein Absinken der Sauerstoffaufnahme infolge starker Sinterung, also Übergang zur weniger feinen Verteilung, zu verzeichnen ist, ist bei den durch

---

[7] R. Schenck und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932) 86.
[8] C. Benedicks und H. Löfquist, Z. anorg. u. allg. Chem. 171 (1928) 231.
[9] R. Schenck, Th. Dingmann, P. H. Kirscht und A. Kortengräber, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932) 73.

die Feinverteilung aktivierten und vor Sinterung geschützten Proben ein beträchtliches Ansteigen der Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff festzustellen, wie es die durchgeführten Versuche zeigen.

Bemerkenswert ist bei den Kurven, daß die der weniger fein verteilten Proben mit einer ziemlich scharfen Wendung in die Horizontale einbiegen, während die Kurven der 1 : 20 Verdünnung ganz allmählich in einem flachen Bogen in die Gleichgewichtshorizontale übergehen.

Errechnet man nun von den einzelnen Proben den Anteil der aktivierten Partien, so gelangt man zu folgenden Zahlen.

| Verdünnung: Fe : BeO | 700° C | 900° C |
|---|---|---|
| 1 : 1 | 2,24% | 3,59% |
| 1 : 10 | 6,73% | 10,33% |
| 1 : 20 | 35,34% | 41,22% |

Aus diesen Zahlen folgt,

1. daß die Aktivierung mit zunehmender Verdünnung durch das Berylliumoxyd anwächst, und zwar besonders stark beim Übergang zur 1 : 20 Verdünnung,
2. daß eine Zunahme der Aktivierung mit steigender Temperatur zu verzeichnen ist.

Bemerkenswert ist, daß trotz der großen Verschiebungen, die an den Enden der Abbaukurven durch die Feinverteilung hervorgerufen werden, eine Verschiebung der Wüstit-Eisen-Horizontalen bis zur Verdünnung 1 : 10 nicht beobachtet werden konnte. Dagegen treten bei der Verdünnung 1 : 20 sowohl bei 700° als auch bei 900° C kleine Abweichungen von 0,8% $CO_2$ auf, deren Zustandekommen zunächst noch unerklärlich ist. Allerdings wird diese geringe Abweichung, wie im folgenden noch gezeigt wird, auch bei dem Abbau von einem mit Berylliumoxyd im Verhältnis 1 : 40 verdünnten Eisenoxyd beobachtet.

Mit reinem Eisenoxyd sowie mit zwei Eisenpräparaten, die etwa den Zusammensetzungen $Fe_2O_3$ + 20 BeO und $Fe_2O_3$ + 40 BeO entsprachen und die in gleicher Weise, wie die

Proben bei den Aufbauversuchen hergestellt waren, wurden deshalb zur Kontrolle Abbauversuche durchgeführt. Diese Präparate wurden in analoger Weise, wie in den früheren Arbeiten von R. Schenck[10] beschrieben, mit Kohlenoxyd bei 900° C allmählich abgebaut. Das Ergebnis zeigen die Zahlentafeln 7 — 9 sowie die Diagramme in Fig. 3.

Die Ergebnisse bestätigen hier bis zur Verdünnung 1 : 20 das seinerzeit in der Arbeit von R. Schenck und H. Willecke[11] ermittelte Resultat des indifferenten Verhaltens des Berylliumoxyds. Dagegen ist bei der Verdünnung 1 : 40 bis zu einem Sauerstoffgehalt des Eisens von etwa 16% kein Einfluß des Verdünnungsmittels festzustellen. Aber von 16% an abwärts tritt die bereits erwähnte geringe Abweichung von der normalen Gleichgewichtslinie, wie schon bei den Aufbauversuchen gezeigt wurde, ein.

b) Nickel.

In gleicher Weise wie bei Eisen wurden die entsprechenden Oxydationsversuche mit Nickelpräparaten durchgeführt, um den Anschluß an frühere Arbeiten herzustellen, und gleichzeitig den Einfluß der Verteilung bzw. der Aktivierung an diesem relativ schwer oxydierbaren Metall zu untersuchen. Zu den Versuchen wurden Präparate verwandt, die etwa den Zusammensetzungen Ni + BeO, Ni + 10 BeO und Ni + 20 BeO entsprachen. Das Ergebnis dieser Versuchsreihen ist in den Zahlentafeln 10 — 15, sowie graphisch in den Fig. 4 und 5 zusammengestellt.

Die reinen unverdünnten Ni-Präparate zeigen bei 700° C keine nennenswerte Sauerstoffaufnahme, wie bereits in einer früheren Arbeit[12] festgestellt wurde. Erst bei 900° C tritt eine solche von unter 0,02% auf.

Diese äußerst geringe Sauerstoffaufnahme läßt sich aber, wie das Ergebnis der vorliegenden Arbeit zeigt, durch feine Verteilung des Materials beträchtlich steigern.

---

[10] R. Schenck und Th. Dingmann, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927) 113.
[11] R. Schenck, H. Franz und H. Willecke, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929) 1.
[12] R. Schenck und H. Wesselkock, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929) 39.

Während nach der oben angeführten Arbeit von R. Schenck und H. Wesselkock bei 700° C bei nicht fein verteiltem Metall überhaupt keine meßbare Sauerstoffaufnahme zu verzeichnen war, zeigt Nickel in einer BeO-Verdünnung von 1 : 1 bis zum Einbiegen in die Gleichgewichtshorizontale eine Sauerstoffaufnahme von 0,08%, bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 10 eine solche von 0,16%, und schließlich bei 1 : 20 Verdünnung sogar 1,28%. Bei 900° C hatte man seinerzeit einen maximalen Sauerstoffgehalt des Nickels auch wieder ohne Anwendung eines Verteilungsmediums von unter 0,02% ermittelt.

Demgegenüber zeigen bei 900° C die Präparate in den gleichen Verdünnungsverhältnissen wie bei 700° C angeführt, Sauerstoffaufnahmen von 0,20%, 0,32% und 1,31%.

Man sieht aus diesen Ergebnissen, ähnlich wie beim Eisen, die außerordentlich starke Wirkung, die eine Feinverteilung, und die damit verbundene Aktivierung mittels einer indifferenten Trägersubstanz, wie Berylliumoxyd, bewirkt.

Die bis zum Einbiegen in die Gleichgewichtsgrade aufgenommenen Sauerstoffmengen sind natürlich geringer wie beim Eisen, was durch den edleren Charakter des Nickels gegenüber Eisen bedingt ist. Fragt man nun in ähnlicher Weise wie bei den Eisenversuchen nach dem Grad der Aktivierung, so kommt man zu folgenden Ergebnissen:

| Verdünnung | 700° C | 900° C |
|---|---|---|
| 1 : 1 | 0,37% | 0,93% |
| 1 : 10 | 0,74% | 1,49% |
| 1 : 20 | 5,97% | 6,11%. |

Aus dieser Zusammenstellung kann man ähnliche Folgerungen wie bei den Eisenversuchen ziehen.

1. Zunahme der Aktivierung mit steigender Verdünnung, besonders beim Übergang zur Verdünnung 1 : 20.
2. Est ist mit steigender Temperatur auch eine Zunahme der Aktivierung zu verzeichnen.

Zahlenmäßig ist der Aktivierungsgrad natürlich viel geringer wie bei den Versuchen mit Eisen.

Des weiteren wird auch bei den Nickel-Präparaten, trotz der besonders bei der 1 : 20 Verdünnung ganz enormen Verschiebung der Kurven, bei den Verdünnungen bis 1 : 10 keine Abweichung von der in früheren Arbeiten[13] gefundenen Gleichgewichtshorizontalen beobachtet. Bei der Verdünnung 1 : 20 allerdings konnte ähnlich wie bei Eisen ein geringes Absinken von der Gleichgewichtslage bei höheren Sauerstoffgehalten festgestellt werden.

### c) Kobalt.

Um auch die Wirkung der Feinverteilung bei dem, dem Nickel in seinen Eigenschaften nahestehenden Kobalt kennen zu lernen, wurden die gleichen Versuche auch an Kobaltpräparaten durchgeführt. Es wurden dieselben Mischungsverhältnisse, sowie dieselben Versuchsbedingungen wie bei Eisen und Nickel eingehalten.

Die zu den Versuchen benutzten Präparate entsprachen somit etwa den Zusammensetzungen Co + BeO, Co + 10 BeO und Co + 20 BeO. Eine Zusammenstellung der beim Kobalt erhaltenen Ergebnisse findet sich in den Zahlentafeln 16—21, sowie in den Fig. 6 und 7.

Diesen Ergebnissen ist zu entnehmen, daß die Sauerstoffaufnahmen des Kobalts bei 700° C in der 1 : 1 Verdünnung 0,15% $O_2$, in der 1 : 10 Verdünnung 0,30% $O_2$ und in der Verdünnung 1 : 20 1,00% $O_2$ betragen. Die entsprechenden Werte für die Versuchstemperatur 900° C betragen 0,17% $O_2$, 0,57% $O_2$ und 1,02% $O_2$.

Der Größenordnung nach sind diese Werte höher als bei Nickel, worin der etwas weniger edlere Charakter des Kobalts zum Ausdruck kommt.

Aus diesen Sauerstoffaufnahmen der Kobalt-Präparate läßt sich nun wieder ähnlich wie bei Eisen und Nickel auf den Grad der Aktivierung schließen. Die folgende Zusammenstellung gibt das Ergebnis dieser Rechnung wieder. Die Zahlen geben den Prozentgehalt an aktivierten Partikeln an.

---

[13] R. Schenck und H. Wesselkock, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929) 39.

| Verdünnung | 700° C | 900° C |
|---|---|---|
| 1 : 1 | 0,70% | 0,80% |
| 1 : 10 | 1,40% | 2,70% |
| 1 : 20 | 4,70% | 4,78%. |

Auch hier kann in ganz analoger Weise wie bei Eisen und Nickel gesagt werden, daß eine Zunahme der Aktivierung sowohl

1. mit zunehmender Verdünnung, als auch
2. mit ansteigender Temperatur, zu beobachten ist.

Auffallend ist aber bei Kobalt, daß bei der angewandten höchsten Verdünnung von 1 : 20 eine geringere Sauerstoffaufnahme, sowie damit verbunden, auch eine geringere Aktivierung als bei Nickel zu beobachten ist. Man könnte daraus schließen, daß Nickel sich gegenüber einer Aktivierung günstiger verhält als Kobalt. Ähnliche Erscheinungen sind auch erfahrungsgemäß aus der Chemie der Katalysatoren bekannt, wo sich fein verteiltes Ni oft reaktionsfähiger verhält als fein verteiltes Kobalt.

Jedoch veranlaßten mich diese Erscheinung und vor allen Dingen die Beobachtung, daß auch hinsichtlich der Lage der Gleichgewichtshorizontalen eine erhebliche Differenz gegenüber früheren Messungen[14] festzustellen war, zu einer eingehenden Kontrolle der oben angeführten Ergebnisse. Als erstes sei hier die Abweichung der bei 900° C ermittelten Gleichgewichtshorizontalen angeführt.

In einer früheren Arbeit[15] war bei reinem, also nicht fein verteiltem Kobalt, bei Anwendung von Aloskaschiffchen und einer Versuchstemperatur von 900° C die Gleichgewichtslage bei rd. 95% $CO_2$ liegend, gefunden worden. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen, also Verteilung mit Berylliumoxyd, Anwendung von Berylliumoxydschiffchen usw. wurde, wie aus den Zahlentafeln 19—21 sowie Fig. 7 ersichtlich, ein früheres Einbiegen der Aufbaukurven in die Horizontale beobachtet, und daher eine Gleichgewichtslage bei rd. 89% $CO_2$ gefunden.

---

[14] R. Schenck und H. Wesselkock, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929) 39.
[15] R. Schenck u. H. Wesselkock, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929) 39.

Zur Klärung dieser Abweichung wurden zunächst zwei Abbauversuche mit Kohlenmonoxyd an Kobaltpräparaten, deren eines reines Kobaltoxydul und deren anderes etwa der Zusammensetzung CoO+ 10 BeO entsprachen, vorgenommen. Als Ergebnis dieser Versuche, das in Zahlentafeln 22 und 23, sowie in Fig. 8 festgelegt ist, wurde eine Gleichgewichtslage gefunden, die bei rund 94% CO beginnend schwach abfällt bis auf etwa 92,5%. Damit wurde also die in früheren Arbeiten gefundene Lage des $CO_2$/CO-Gleichgewichtes über Kobalt nicht bestätigt.

Um aber ganz sicher zu gehen, wurde auch noch einmal ein Aufbauversuch mit einem Co + BeO-Präparat wiederholt, da bekanntlich die Gleichgewichtslage, die aus einem Oxydabbau ermittelt wurde, nicht immer mit derjenigen, die aus einem Metallaufbau festgelegt wurde, vollkommen übereinstimmt. Das Ergebnis dieser Wiederholung zeigt Zahlentafel 24 und Fig. 9. In letzterer Darstellung ist der besseren Übersicht halber, der erste Versuch (s. Zahlentafel 19 und Fig. 7) nochmals neben dem Kontrollversuch eingetragen worden. Aus diesem Kontrollversuch ergibt sich eine Lage des $CO_2$/CO-Gleichgewichtes über Kobalt bei 900° C bei rd. 91% $CO_2$. Damit dürfte wohl die seinerzeit gefundene Lage als zu hoch angesehen werden. Als Grund dieser Abweichung könnte u. U. ein störender Einfluß des bei den früheren Versuchen zur Verwendung gelangten Schiffchenmaterials vermutet werden.

Eine zu den Erwartungen im Gegensatz stehende Beobachtung kann man den Kurven der Fig. 7 entnehmen. Während die beiden im Verhältnis 1 : 20 verdünnten Nickelpräparate, sowohl bei 700° C als auch bei 900° C eine, gegenüber den weniger verdünnten Präparaten sehr großes Absinken der Gleichgewichtslage zeigen, tritt diese Erscheinung bei Kobalt in der Verdünnung 1 : 20 nur bei 700° C auf. Dagegen nimmt das Co + 20 BeO-Präparat bei 900° C einen zu den weniger verdünnten Proben fast parallelen Verlauf. Ein in gleicher Weise wie die Hauptversuche zur Kontrolle vorgenommener Aufbauversuch mit einem Co + 20 BeO-Präparat bestätigt, wie es Zahlentafel 25 und Fig. 10 zeigen, tatsächlich den ersten Befund.

### d) Zusammenstellung der Hauptversuche.

In den folgenden graphischen Darstellungen Fig. 11 und 12 soll nun der besseren Übersicht halber noch einmal eine vollständige Zusammenstellung der bei 700° C und 900° C durchgeführten Aufbauversuche mit Eisen, Nickel und Kobalt in den bekannten Verdünnungsverhältnissen mit Berylliumoxyd gegeben werden. (Vgl. Fig. 1, 2, 4, 5, 6 und 7).

Sämtliche Versuche sind hier in ein und demselben Maßstab eingetragen, sodaß sich die Größenverhältnisse der verschiedenen Sauerstoffaufnahmen einwandfrei übersehen lassen. Um den überaus großen Einfluß der Feinverteilung zu zeigen, ist in Fig. 12 bei Eisen der Aufbauversuch mit dem kompakten Eisenmetall ohne Anwendung eines Verteilungsmediums (vgl. Fig. 13) mit angeführt worden.

### e) Versuche mit kompaktem Eisenmetall.

Um über die Eigenschaften des nichtsinterbaren Anteils fein verteilter Metallpräparate genauere Aussagen machen zu können, wurde kompaktes Eisenmetall in Berylliumoxyd bei genügend hoher Temperatur eingebettet. Weil nun nach früheren Versuchen die Sauerstoffaufnahme im kompakten Eisen durch mehrmaliges Oxydieren und Reduzieren ansteigt, wurden aus einem Blech reinsten Elektrolyt-Eisens zwei Stücke geschnitten. In dem einen Fall wurde das Blech ohne jeglichen Zuschlag in ein Schiffchen aus BeO gelegt, während im anderen Falle das Blech vollkommen in fein gepulvertes Berylliumoxyd eingebettet wurde. Nach vorheriger schärfster Reduktion sowie den entsprechenden Nachreduktionen mit Wasserstoff wurde in bekannter Weise bei 900° C aufoxydiert, und zwar beide Male in vollkommen gleicher Weise. Bemerken möchte ich noch hierzu, daß, um eine möglichst kleine Oberfläche zu bekommen, mit Absicht ein dickes Blech (3 mm) benutzt wurde. Denn die Dimensionen des in dem Berylliumoxyd eingebetteten Bleches betrugen nur 4,5 · 4,5 · 3 mm, woraus sich eine Oberfläche von nur rd. 1 qcm errechnet. Das hierbei erhaltene äußerst interessante Ergebnis zeigen die Zahlentafeln 26 und 27 und Fig. 13.

Während die Kurve des Eisenblechs ohne BeO-Zuschlag einen aus den älteren diesbezüglichen Arbeiten[16] bekannten Verlauf nimmt und eine Sauerstoffaufnahme von nur 0,08% zeigt, ist bei dem im Berylliumoxyd eingebetteten Blech eine für die mit Absicht möglichst ungünstig gewählten Versuchsbedingungen recht bedeutende Aktivierung eingetreten. Denn im letzteren Falle beträgt die Sauerstoffaufnahme 0,5%.

Aus den Sauerstoffaufnahmen ergibt sich im ersten Fall ein Aktivierungsgrad von 0,4% und im letzten Fall ein solcher von 2%. Also trotz der absichtlich gewählten möglichst ungünstigen Verhältnisse hinsichtlich der Oberflächengröße des Metalls ist eine Steigerung der Aktivierung gegenüber der Probe ohne Berylliumoxydzusatz auf das fünffache erfolgt.

Der durchgeführte Versuch zeigt in überaus deutlicher Weise, daß man die nicht sinterbaren Anteile bei der feinen Verteilung sich sowohl von der Seite des kompakten Metalles, wie auch von der Seite der feineren Verteilung herstellen bzw. nachweisen lassen.

### f) Nachweis der aktiven Zentren.

In einem weiteren Versuch sollte nun festgestellt werden, ob die sogenannten aktiven Zentren auch durch erhöhte Reaktionsfähigkeit in jeder Richtung ausgezeichnet sind. Das konnte, wie der folgende Versuch zeigt, im vollen Maße am Nickel bestätigt werden.

Da das Nickel die Fähigkeit besitzt, mit Kohlenoxyd bei geeigneter Temperatur sich als Nickelcarbonyl zu verflüchtigen, so mußten die Nickelatome mit erhöhter Reaktionsfähigkeit vor den übrigen mit dem Kohlenoxyd reagieren. Das ließ sich experimentell bei einer neuen Aufoxydation eines Präparates feststellen, dessen Grad der Feinverteilung bereits gemessen war. Für diesen Zweck schien das Präparat: Ni + 20 BeO aus dem Versuche bei 900° C (Zahlentafel 15) besonders geeignet. Dieses selbe Präparat wurde also erneut mit Wasserstoff reduziert, sodann das so reduzierte Präparat bei einer Temperatur von 80° C mit einer dem aktivierten Metallanteil entsprechenden Menge Kohlenoxyd behandelt, um das akti-

[16] R. Schenck und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932) 73.

vierte Nickel, das natürlich infolge seiner erhöhten Reaktionsfähigkeit in erster Linie mit dem Kohlenoxyd reagieren wird, als Nickelkarbonyl zu verflüchtigen. Das Kohlenmonoxyd wurde 24 Stunden bei der angegebenen Temperatur mit dem Nickel in Berührung gelassen. Dann wurde das entstandene Nickelkarbonyl abgepumpt, und nachdem das Metallpräparat von den gelösten Gasen befreit worden war, wurde es erneut in gleicher Weise wie früher aufgebaut.

Es gibt nun die beiden folgenden Möglichkeiten, daß entweder die aktiven Zentren ganz entfernt sind und dann keine nennenswerte Neuaktivierung mehr eintritt, oder es findet eine ständige Neuaktivierung der Metallteilchen statt, es würden dann neue aktive Stellen die entfernten wieder ersetzen, mithin die Entfernung der aktiven Zentren also stets unvollständig sein. In der Fig. 14 entspricht der gestrichelte Linienzug dem ersten Aufbauversuch, während die ausgezogene Linie dem entaktivierten Metall zukommt. Vgl. hierzu Zahlentafel 28.

Wie man sieht, hat die einmalige Behandlung mit Kohlenoxyd genügt, um die Sauerstoffaufnahme auf ein Drittel bis ein Viertel des ursprünglichen Wertes herabzusetzen. Im gleichen Verhältnis hat natürlich der Aktivierungsgrad eine Abnahme von 5,1% auf 1,5% erfahren.

Das Versuchsergebnis gibt keine klare Antwort auf die Frage der ständigen Neuaktivierung, wohl aber einen eindrucksvollen Beweis für die erhöhte Reaktionsfähigkeit der aktiven Stellen. Was die ständige Neuaktivierung angeht, kann — um die erste Annahme zu prüfen — die Herauslösung des aktiven Nickels mit Kohlenoxyd unvollständig gewesen sein. Im Falle der zweiten Annahme kann die Entaktivierung vollständig bzw. weitgehend vollständig gewesen sein und der vorliegende Kurvenverlauf auf Neuaktivierung zurückzuführen sein. Nach den Versuchsergebnissen am Eisenblech muß man wohl annehmen, daß eine Neuaktivierung wirklich stattfindet, daß jedoch die Zeit, die hierfür notwendig ist, nicht abgewartet worden ist.

## Thermochemisches.

Es ist recht interessant, einmal die Energieverhältnisse bei der Aktivierung durch feine Verteilung zu betrachten. Die

erhaltenen Meßergebnisse geben uns die Möglichkeit, diese hierfür notwendigen Rechnungen durchzuführen. Es soll daher je ein Wert für Eisen, Nickel und Kobalt herausgegriffen werden, wo eine besonders kräftige Aktivierung stattgefunden hat. Legt man z. B. bei dem Eisendiagramm (Fig. 2) durch den Endpunkt der Fe + BeO — Kurve parallel zur Ordinate eine Linie, so trifft diese Linie die Fe + 20 BeO — Kurve in einem bestimmten Punkt. In diesem Punkt hat das Eisen sowohl in dem Mischungsverhältnis 1 : 1 wie auch in dem Verhältnis 1 : 20 den gleichen Sauerstoffgehalt, aber bei der geringeren Verdünnung liegt das Gleichgewicht in der Gasphase bei 31,09% $CO_2$ und bei der höheren Verdünnung bei 24,20% $CO_2$.

Für beide Punkte können wir nun auf Grund unserer Messungen die Gleichgewichtskonstante k berechnen.
Diese ist für das Eisen in der Verdünnung 1 : 1

$$k_1 = 0{,}45,$$

und für die Verdünnung 1 : 20

$$k_2 = 0{,}32.$$

Der weiteren Rechnung legen wir die folgenden Reaktions-Gleichungen zu Grunde:

Verd. 1 : 1 $\quad Fe + CO_2 = FeO + CO + q_1.$

Verd. 1 : 20 $\quad Fe_{Akt.}{}^{*} + CO_2 = FeO + CO + q_2.$

$q_1$ und $q_2$ bedeuten hier die Bildungswärmen.

Durch Subtraktion beider Gleichungen erhalten wir nun

$$Fe - FeAkt. = q_1 - q_2,$$

d. h. die Differenz der Bildungswärmen. Dies ist aber gleich die Aktivierungsenergie.

Nun ist für 900° C

$$q_1 = 3 \cdot 4{,}571 \cdot (273 + 900) \cdot \lg k_1 + i$$

und

$$q_2 = 3 \cdot 4{,}571 \cdot (273 + 900) \cdot \lg k_2 + i$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte für $k_1$ und $k_2$ in die Gleichungen, und nach erfolgter Subtraktion beider Gleichungen erhält man

* Anm. $Fe_{Akt.}$ = durch Feinverteilung aktiviertes Eisen.

$$q_1 - q_2 = 934 - 722$$
$$= 212 \text{ cal.}$$

Um diesen Energiebetrag unterscheidet sich also das Eisen der aktivierten Form, von dem nicht aktivierten Eisen gleichen Sauerstoffgehaltes.

In gleicher Weise erhält man bei Ni (vgl. Fig. 5) ($k_1 = 33$ und $k_2 = 0{,}17$) für

$$q_1 - q_2 = 25200 \text{ cal.}$$

Ebenso Kobalt (vgl. Fig. 7) ($k_1 = 7{,}90$ und $k_2 = 5{,}58$) für

$$q_1 - q_2 = 2620 \text{ cal.}$$

Man sieht, daß die Aktivierungsenergie besonders bei Nickel recht beträchtliche Größen annehmen kann.

# Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die Metalle Eisen, Nickel, Kobalt, die auf einem chemisch und kristallchemisch indifferenten Träger, dem Berylliumoxyd, verteilt waren, sich sehr stark aktivieren lassen. Das äußert sich darin, daß die Gleichgewichtslagen gegenüber der der kompakten Metalle ganz beträchtlich verschoben werden und der Betrag der Sauerstoffaufnahme sich auf das vielfache des normalen steigern läßt. Alle Versuche wurden in den Verhältnissen BeO: Metall wie 1 : 1; 10 : 1; 20 : 1 bei 700 und 900° C durchgeführt. Die Aktivierbarkeit war beim Eisen unverhältnismäßig viel größer als bei Nickel und Kobalt.
2. Es ist sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigender Verdünnung eine Zunahme des Aktivierungsgrades festzustellen.
3. Es wurde gezeigt, daß man bei abnormem Gleichgewicht unterscheiden muß zwischen rekristallisierbaren und nicht rekristallisierbaren Anteilen.
4. Bei Nickel konnte der reaktionsfähigere Anteil durch Kohlenoxyd unter bestimmten Versuchsbedingungen entfernt werden, und so eine wesentliche Abnahme der Aktivierung festgestellt werden.
5. Eine Aktivierung wurde bei kompaktem Eisen durch einfaches Einbetten im Berylliumoxyd in ansehnlicher Größe hervorgerufen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c., Dr. Ing. e, h, R, Schenck, möchte ich auch an dieser Stelle für die stete Förderung meines Studiums und der abschließenden Dissertation, sowie für das immer wieder gezeigte wohlwollende Interesse meinen ganz besonderen Dank aussprechen.

Zugleich danke ich auch der Direktion der Hoesch-Köln Neuessen A.G. für Bergbau und Hüttenbetriebe, Dortmund, für die Erlaubnis zur Durchführung der Arbeit in ihrem Laboratorium und das mir während meiner ganzen Studienzeit erwiesene Entgegenkommen.

Endlich danke ich noch meinem dienstlichen Vorgesetzten, Herrn Dr. phil. habil. Friedr. Heinrich für seine jederzeitige Hilfsbereitschaft.

# Zahlentafeln.

## Zahlentafel 1.

### Fe + BeO.

Einwaage: 0,6700 g. Fe. Temp.: 700° BeO-Schiffchen.
0,2388 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Fe. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 72 | 5,75 | 30,50 | 69,50 | 27,04 | 72,96 | 0,021 |
| 2 | 88 | 4,17 | 37,75 | 62,25 | 31,88 | 68,12 | 0,048 |
| 3 | 58 | 4,61 | 37,75 | 62,25 | 34,04 | 65,96 | 0,066 |
| 4 | 71 | 5,25 | 46,93 | 53,07 | 36,53 | 63,47 | 0,124 |
| 5 | 75 | 7,41 | 46,93 | 53,07 | 38,59 | 61,41 | 0,190 |
| 6 | 88 | 8,54 | 46,93 | 53,07 | 39,51 | 60,49 | 0,259 |
| 7 | 93 | 4,85 | 100,00 | — | 40,04 | 59,96 | 0,568 |
| 8 | 92 | 7,54 | 100,00 | — | 40,16 | 59,84 | 1,002 |
| 9 | 86 | 7,12 | 100,00 | — | 40,14 | 59,86 | 1,449 |
| 10 | 75 | 5,96 | 100,00 | — | 40,00 | 60,00 | 1,819 |

## Zahlentafel 2.

### Fe + 10 BeO.

Einwaage: 0,4965 g. Fe. Temp.: 700° BeO-Schiffchen.
2,3174 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Fe. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 73 | 6,01 | 30,50 | 69,50 | 25,28 | 74,72 | 0,045 |
| 2 | 84 | 4,95 | 37,75 | 62,25 | 28,28 | 71,72 | 0,113 |
| 3 | 57 | 5,36 | 37,75 | 62,25 | 30,25 | 69,25 | 0,171 |
| 4 | 73 | 6,92 | 37,75 | 62,25 | 32,28 | 67,72 | 0,225 |
| 5 | 74 | 7,44 | 46,93 | 53,07 | 35,45 | 64,55 | 0,349 |
| 6 | 71 | 9,42 | 46,93 | 53,07 | 36,71 | 63,29 | 0,487 |
| 7 | 89 | 11,02 | 46,93 | 53,07 | 37,55 | 62,45 | 0,635 |
| 8 | 91 | 15,14 | 46,93 | 53,07 | 39,11 | 60,89 | 0,803 |
| 9 | 87 | 7,14 | 100,00 | — | 40,00 | 60,00 | 1,411 |
| 10 | 76 | 4,91 | 100,00 | — | 40,19 | 59,81 | 1,821 |
| 11 | 72 | 5,89 | 100,00 | — | 40,14 | 59,86 | 2,311 |

## Zahlentafel 3.

### Fe + 20 BeO.

Einwaage: 0,5026 g. Fe. Temp.: 700° BeO-Schiffchen.
4,3431 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Fe. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 74 | 6,60 | 30,08 | 69,92 | 14,84 | 85,16 | 0,142 |
| 2 | 76 | 7,07 | 30,08 | 69,92 | 18,67 | 81,33 | 0,259 |
| 3 | 78 | 9,81 | 30,08 | 69,92 | 21,30 | 78,70 | 0,381 |
| 4 | 80 | 12,51 | 47,27 | 52,73 | 28,65 | 71,35 | 0,710 |
| 5 | 74 | 5,83 | 100,00 | — | 32,14 | 67,86 | 1,265 |
| 6 | 96 | 10,95 | 100,00 | — | 36,11 | 63,89 | 2,231 |
| 7 | 74 | 17,46 | 100,00 | — | 38,04 | 61,96 | 3,695 |
| 8 | 74 | 17,00 | 100,00 | — | 38,84 | 61,16 | 5,048 |
| 9 | 72 | 18,81 | 100,00 | — | 39,21 | 60,79 | 6,500 |
| 10 | 73 | 18,33 | 100,00 | — | 39,26 | 60,74 | 7,873 |
| 11 | 74 | 17,90 | 100,00 | — | 39,10 | 60,90 | 9,176 |

## Zahlentafel 4.

### Fe + BeO.

Einwaage: 0,6530 g. Fe. Temp. 900° BeO-Schiffchen.
0,2328 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Fe. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 72 | 5,87 | 20,65 | 79,35 | 7,45 | 92,55 | 0,085 |
| 2 | 94 | 7,38 | 20,65 | 79,35 | 12,29 | 87,71 | 0,153 |
| 3 | 52 | 9,16 | 20,65 | 79,35 | 17,66 | 82,34 | 0,184 |
| 4 | 58 | 6,33 | 34,70 | 65,30 | 23,29 | 76,71 | 0,262 |
| 5 | 72 | 6,45 | 34,70 | 65,30 | 25,00 | 75,00 | 0,331 |
| 6 | 74 | 6,86 | 34,70 | 65,30 | 27,60 | 72,40 | 0,374 |
| 7 | 75 | 10,33 | 34,70 | 65,30 | 28,14 | 70,86 | 0,414 |
| 8 | 73 | 5,98 | 100,00 | — | 30,89 | 69,11 | 0,863 |
| 9 | 71 | 7,04 | 100,00 | — | 31,03 | 68,97 | 1,385 |
| 10 | 73 | 5,95 | 100,00 | – | 31,09 | 68,91 | 1,934 |

## Zahlentafel 5.

### Fe + 10 BeO.

Einwaage: 0,4792 g. Fe. Temp. 900° BeO-Schiffchen.
2,1203 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Fe. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 73 | 5,57 | 20,65 | 79,35 | 6,31 | 93,69 | 0,120 |
| 2 | 95 | 7,26 | 20,65 | 79,35 | 9,69 | 90,31 | 0,238 |
| 3 | 53 | 9,95 | 20,65 | 79,35 | 12,05 | 87,95 | 0,367 |
| 5 | 78 | 11,02 | 20,65 | 79,35 | 15,78 | 84,22 | 0,446 |
| 4 | 73 | 9,24 | 34,70 | 65,30 | 20,71 | 79,29 | 0,637 |
| 6 | 74 | 7,60 | 34,70 | 65,30 | 24,96 | 75,04 | 0,747 |
| 7 | 74 | 10,17 | 34,70 | 65,30 | 26,19 | 73,81 | 0,875 |
| 8 | 72 | 12,66 | 34,70 | 65,30 | 27,08 | 72,92 | 0,934 |
| 9 | 72 | 6,88 | 100,00 | — | 29,13 | 70,87 | 1,728 |
| 10 | 74 | 5,55 | 100,00 | — | 31,16 | 68,84 | 2,278 |
| 11 | 70 | 5,98 | 100,00 | — | 31,25 | 68,75 | 2,862 |

## Zahlentafel 6.

### Fe + 20 BeO.

Einwaage: 0,5330 g. Fe. Temp. 900° BeO-Schiffchen.
4,8640 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Fe. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 56 | 4,74 | 21,91 | 78,09 | 5,80 | 94,20 | 0,103 |
| 2 | 54 | 6,28 | 21,91 | 78,09 | 8,44 | 91,56 | 0,217 |
| 3 | 72 | 8,43 | 21,91 | 78,09 | 11,56 | 88,44 | 0,334 |
| 4 | 71 | 8,85 | 21,91 | 78,09 | 14,72 | 85,28 | 0,419 |
| 5 | 76 | 9,92 | 21,91 | 78,09 | 16,24 | 83,76 | 0,494 |
| 6 | 58 | 7,46 | 43,08 | 56,92 | 19,69 | 80,31 | 0,727 |
| 7 | 60 | 11,06 | 43,08 | 56,92 | 22,16 | 77,84 | 1,033 |
| 8 | 96 | 7,12 | 100,00 | — | 24,15 | 75,85 | 1,741 |
| 9 | 96 | 13,66 | 100,00 | — | 26,98 | 73,02 | 3,022 |
| 10 | 58 | 15,15 | 100,00 | — | 28,00 | 72,00 | 4,387 |
| 11 | 56 | 18,30 | 100,00 | — | 29,01 | 70,99 | 5,962 |
| 12 | 54 | 21,53 | 100,00 | — | 29,16 | 70,84 | 7,747 |
| 13 | 72 | 18,04 | 100,00 | — | 29,37 | 70,63 | 9,186 |

## Zahlentafel 7.

### $Fe_2O_3$

Temp. 900° Einwaage: 0,2856 g. BeO-Schiffchen.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Aufgegebene ccm CO 0° / 760 | Analyse nach der Vers. % $CO_2$ | Entzog. ccm $O_2$ | Rest-sauerstoff in % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 56 | 10,78 | 100,00 | 5,55 | 28,09 |
| 2 | 54 | 11,84 | 77,99 | 4,65 | 26,33 |
| 3 | 74 | 9,05 | 76,95 | 3,50 | 24,95 |
| 4 | 56 | 9,68 | 58,25 | 2,84 | 23,79 |
| 5 | 49 | 12,38 | 32,65 | 2,03 | 22,94 |
| 6 | 51 | 11,56 | 30,91 | 1,80 | 22,17 |
| 7 | 50 | 19,01 | 31,14 | 2,98 | 20,85 |
| 8 | 52 | 17,16 | 30,90 | 2,67 | 19,63 |
| 9 | 48 | 19,57 | 31,08 | 3,06 | 18,20 |
| 10 | 48 | 22,18 | 31,14 | 3,50 | 16,50 |

## Zahlentafel 8.

### $Fe_2O_3$ + 20 BeO.

Temp. 900° Einwaage: 0,2410 g. $Fe_2O_3$ BeO-Schiffchen.
0,7074 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Aufgegebene ccm CO 0° / 760 | Analyse nach der Vers. % $CO_2$ | Entzog. ccm $O_2$ | Rest-sauerstoff in % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 54 | 11,57 | 94,36 | 5,49 | 27,69 |
| 2 | 45 | 12,79 | 79,97 | 5,15 | 25,33 |
| 3 | 53 | 9,43 | 55,57 | 2,64 | 23,96 |
| 4 | 48 | 10,64 | 31,18 | 1,67 | 23,25 |
| 5 | 49 | 12,09 | 31,42 | 1,91 | 22,28 |
| 6 | 51 | 11,69 | 30,91 | 1,86 | 21,34 |
| 7 | 50 | 17,16 | 31,14 | 2,69 | 19,90 |
| 8 | 52 | 25,18 | 31,06 | 3,93 | 17,70 |
| 9 | 49 | 21,24 | 31,02 | 3,31 | 15,75 |

## Zahlentafel 9.

### $Fe_2O_3$ + 40 BeO.

Einwaage: 0,1556 g. $Fe_2O_3$ Temp. 900° BeO-Schiffchen.
1,1212 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Aufgegebene ccm CO 0° / 760 | Analyse nach der Vers. % $CO_2$ | Entzog. ccm $O_2$ | Rest-sauerstoff in % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 28 | 10,04 | 80,59 | 4,07 | 27,36 |
| 2 | 36 | 18,54 | 51,10 | 4,80 | 23,89 |
| 3 | 34 | 20,54 | 30,44 | 3,17 | 21,43 |
| 4 | 32 | 18,35 | 30,21 | 2,81 | 19,10 |
| 5 | 34 | 20,00 | 29,52 | 2,98 | 16,46 |
| 6 | 36 | 17,84 | 29,80 | 2,69 | 13,95 |
| 7 | 34 | 17,19 | 29,92 | 2,60 | 11,35 |
| 8 | 30 | 19,14 | 29,71 | 2,88 | 8,30 |
| 9 | 32 | 14,65 | 29,64 | 2,20 | 5,28 |

## Zahlentafel 10.

### Ni + BeO.

Einwaage: 0,8684 g. Ni. Temp. 700° BeO-Schiffchen.
0,4046 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Ni. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 72 | 5,74 | 46,82 | 53,18 | 43,23 | 56,77 | 0,017 |
| 2 | 96 | 4,29 | 100,00 | — | 91,67 | 8,33 | 0,047 |
| 3 | 74 | 4,34 | 100,00 | — | 96,09 | 3,91 | 0,061 |
| 4 | 88 | 4,11 | 100,00 | — | 97,03 | 2,97 | 0,071 |
| 5 | 74 | 6,16 | 100,00 | — | 98,11 | 1,89 | 0,081 |
| 6 | 96 | 12,50 | 100,00 | — | 98,33 | 1,67 | 0,098 |
| 7 | 78 | 14,58 | 100,00 | — | 98,09 | 1,91 | 0,121 |
| 8 | 97 | 17,86 | 100,00 | — | 98,32 | 1,68 | 0,146 |

## Zahlentafel 11.

### Ni + 10 BeO.

Einwaage: 0,6357 g. Ni. Temp. 700° BeO-Schiffchen.
2,8287 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Ni. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 73 | 6,42 | 46,82 | 53,18 | 40,04 | 59,96 | 0,049 |
| 2 | 97 | 4,12 | 100,00 | — | 87,27 | 13,73 | 0,109 |
| 3 | 75 | 4,03 | 100,00 | — | 95,61 | 4,39 | 0,129 |
| 4 | 99 | 4,69 | 100,00 | — | 96,95 | 3,05 | 0,145 |
| 5 | 75 | 5,91 | 100,00 | — | 98,20 | 1,80 | 0,157 |
| 6 | 97 | 12,01 | 100,00 | — | 98,56 | 1,44 | 1,178 |
| 7 | 79 | 13,11 | 100,00 | — | 98,54 | 1,46 | 0,199 |
| 8 | 96 | 17,39 | 100,00 | — | 98,60 | 1,40 | 0,226 |

## Zahlentafel 12.

### Ni + 20 BeO.

Einwaage: 0,6326 g. Ni. Temp. 700° BeO-Schiffchen.
5,3235 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Ni. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 76 | 6,26 | 47,27 | 52,73 | 19,79 | 80,21 | 0,195 |
| 2 | 78 | 7,52 | 47,27 | 52,73 | 23,16 | 76,84 | 0,399 |
| 3 | 79 | 9,26 | 47,27 | 52,73 | 33,62 | 66,38 | 0,542 |
| 4 | 80 | 12,16 | 47,27 | 52,73 | 41,40 | 58,60 | 0,623 |
| 5 | 74 | 6,99 | 100,00 | — | 79,27 | 20,73 | 0,781 |
| 6 | 97 | 9,31 | 100,00 | — | 85,45 | 14,55 | 0,932 |
| 7 | 75 | 15,91 | 100,00 | — | 93,23 | 6,77 | 1,052 |
| 8 | 76 | 18,48 | 100,00 | — | 95,44 | 4,56 | 1,146 |
| 9 | 73 | 18,26 | 100,00 | — | 96,66 | 3,34 | 1,214 |
| 10 | 74 | 18,38 | 100,00 | — | 96,84 | 3,16 | 1,278 |

## Zahlentafel 13.

**Ni + BeO.**

Einwaage: 0,7132 g. Ni. Temp. 900° BeO-Schiffchen.
0,3322 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Ni. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 80 | 6,03 | 34,48 | 65,52 | 26,20 | 73,80 | 0,050 |
| 2 | 65 | 6,24 | 34,48 | 65,52 | 33,27 | 66,73 | 0,058 |
| 3 | 53 | 6,64 | 46,79 | 53,21 | 45,25 | 54,75 | 0,068 |
| 4 | 80 | 3,89 | 100,00 | — | 92,18 | 7,82 | 0,099 |
| 5 | 72 | 3,47 | 100,00 | — | 95,04 | 4,96 | 0,116 |
| 6 | 68 | 7,12 | 100,00 | — | 96,53 | 3,47 | 0,141 |
| 7 | 62 | 11,78 | 100,00 | — | 96,88 | 3,12 | 0,178 |
| 8 | 74 | 12,64 | 100,00 | — | 97,38 | 2,62 | 0,211 |
| 9 | 71 | 16,58 | 100,00 | — | 97,06 | 2,94 | 0,260 |

## Zahlentafel 14.

**Ni + 10 BeO.**

Einwaage: 0,6717 g. Ni. Temp. 900° BeO-Schiffchen.
2,8350 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Ni. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 81 | 5,84 | 34,48 | 65,52 | 16,48 | 83,52 | 0,112 |
| 2 | 66 | 6,72 | 34,58 | 65,52 | 29,83 | 70,17 | 0,146 |
| 3 | 52 | 6,44 | 46,79 | 53,21 | 43,39 | 56,61 | 0,169 |
| 4 | 81 | 3,54 | 100,00 | — | 85,64 | 14,36 | 0,223 |
| 5 | 73 | 2,39 | 100,00 | — | 91,84 | 8,16 | 0,253 |
| 6 | 69 | 6,15 | 100,00 | — | 94,32 | 5,68 | 0,290 |
| 7 | 63 | 10,40 | 100,00 | — | 97,14 | 2,86 | 0,322 |
| 8 | 75 | 12,32 | 100,00 | — | 97,86 | 2,14 | 0,349 |
| 9 | 72 | 15,95 | 100,00 | — | 97,48 | 2,52 | 0,392 |

## Zahlentafel 15.

**Ni + 20 BeO.**

Einwaage: 0,5796 g. Ni. Temp. 900° BeO-Schiffchen.
5,3186 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Ni. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 57 | 4,87 | 43,08 | 56,92 | 11,39 | 88,61 | 0,191 |
| 2 | 58 | 5,75 | 43,08 | 56,92 | 19,58 | 80,42 | 0,358 |
| 3 | 74 | 6,25 | 43,08 | 56,92 | 32,66 | 67,34 | 0,438 |
| 4 | 64 | 6,55 | 43,08 | 56,92 | 39,49 | 60,51 | 0,466 |
| 5 | 74 | 3,93 | 100,00 | — | 65,31 | 34,69 | 0,633 |
| 6 | 59 | 6,78 | 100,00 | — | 88,45 | 11,55 | 0,763 |
| 7 | 61 | 6,20 | 100,00 | — | 91,91 | 8,99 | 0,798 |
| 8 | 95 | 10,94 | 100,00 | — | 92,84 | 7,16 | 0,893 |
| 9 | 98 | 13,85 | 100,00 | — | 94,52 | 5,48 | 0,985 |
| 10 | 59 | 13,22 | 100,00 | — | 94,81 | 5,19 | 1,069 |
| 11 | 54 | 15,67 | 100,00 | — | 96,22 | 3,78 | 1,141 |
| 12 | 57 | 17,79 | 100,00 | — | 95,97 | 4,03 | 1,228 |
| 13 | 74 | 17,61 | 100,00 | — | 96,30 | 3,70 | 1,306 |

## Zahlentafel 16.

### Co + BeO.

Einwaage: 0,9112 g. Co. Temp. 700° BeO-Schiffchen.
0,3986 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Co. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 70 | 5,86 | 46,82 | 53,18 | 42,20 | 57,80 | 0,021 |
| 2 | 78 | 3,32 | 100,00 | — | 88,02 | 11,98 | 0,053 |
| 3 | 90 | 3,62 | 100,00 | — | 91,80 | 8,20 | 0,077 |
| 4 | 78 | 4,28 | 100,00 | — | 94,32 | 5,68 | 0,096 |
| 5 | 91 | 4,58 | 100,00 | — | 94,73 | 5,27 | 0,114 |
| 6 | 79 | 11,89 | 100,00 | — | 95,59 | 4,41 | 0,156 |
| 7 | 97 | 13,71 | 100,00 | — | 95,60 | 4,40 | 0,203 |
| 8 | 75 | 14,78 | 100,00 | — | 95,83 | 4,17 | 0,247 |

## Zahlentafel 17.

### Co. + 10 BeO.

Einwaage: 0,5587 g. Co. Temp. 700° BeO-Schiffchen.
2,4357 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Co. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 71 | 5,71 | 46,82 | 53,18 | 39,23 | 60,77 | 0,055 |
| 2 | 79 | 4,38 | 100,00 | — | 86,94 | 13,06 | 0,129 |
| 3 | 91 | 3,78 | 100,00 | — | 90,93 | 9,07 | 0,173 |
| 4 | 79 | 4,09 | 100,00 | — | 93,53 | 6,47 | 0,207 |
| 5 | 92 | 5,34 | 100,00 | — | 94,65 | 5,35 | 0,244 |
| 6 | 80 | 12,05 | 100,00 | — | 96,32 | 3,68 | 0,300 |
| 7 | 96 | 14,06 | 100,00 | — | 96,07 | 3,93 | 0,370 |
| 8 | 74 | 14,28 | 100,00 | — | 95,78 | 4,22 | 0,447 |

## Zahlentafel 18.

### Co. + 20 BeO.

Einwaage: 0,4803 g. Co. Temp. 700° BeO-Schiffchen.
4,1739 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Co. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 75 | 6,35 | 47,27 | 52,73 | 28,39 | 71,61 | 0,179 |
| 2 | 77 | 6,81 | 47,27 | 52,73 | 34,46 | 65,54 | 0,309 |
| 3 | 80 | 11,15 | 47,27 | 52,73 | 41,94 | 58,06 | 0,388 |
| 4 | 78 | 6,62 | 100,00 | — | 86,24 | 13,76 | 0,532 |
| 5 | 74 | 6,33 | 100,00 | — | 90,47 | 9,53 | 0,621 |
| 6 | 98 | 10,06 | 100,00 | — | 91,50 | 8,50 | 0,746 |
| 7 | 76 | 16,94 | 100,00 | — | 94,32 | 5,68 | 0,887 |
| 8 | 77 | 17,36 | 100,00 | — | 95,38 | 4,62 | 1,005 |
| 9 | 74 | 16,40 | 100,00 | — | 95,97 | 4,03 | 1,097 |
| 10 | 75 | 18,30 | 100,00 | — | 95,95 | 4,05 | 1,210 |

## Zahlentafel 19.

### Co. + BeO.

Einwaage: 1,0673 g. Co. Temp. 900° BeO-Schiffchen.
0,4669 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Co. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 72 | 5,81 | 34,48 | 65,52 | 30,17 | 69,83 | 0,017 |
| 2 | 57 | 5,91 | 46,79 | 53,21 | 44,63 | 55,37 | 0,025 |
| 3 | 52 | 4,03 | 100,00 | — | 80,45 | 19,55 | 0,078 |
| 4 | 73 | 3,42 | 100,00 | — | 86,79 | 13,21 | 0,109 |
| 5 | 72 | 3,88 | 100,00 | — | 88,38 | 11,62 | 0,139 |
| 6 | 68 | 6,06 | 100,00 | — | 88,51 | 11,49 | 0,186 |
| 7 | 72 | 11,62 | 100,00 | — | 88,18 | 11,82 | 0,278 |
| 8 | 66 | 11,36 | 100,00 | — | 88,60 | 11,40 | 0,365 |
| 9 | 71 | 14,92 | 100,00 | — | 88,78 | 11,21 | 0,434 |

## Zahlentafel 20.

### Co. + 10 BeO.

Einwaage: 0,6361 g. Co. Temp. 900° BeO-Schiffchen.
2,8057 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Co. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 73 | 5,74 | 34,48 | 65,52 | 26,26 | 73,74 | 0,053 |
| 2 | 58 | 6,62 | 46,79 | 53,21 | 44,06 | 55,94 | 0,074 |
| 3 | 51 | 4,20 | 100,00 | — | 73,92 | 26,08 | 0,197 |
| 4 | 72 | 3,59 | 100,00 | — | 83,05 | 16,95 | 0,265 |
| 5 | 73 | 3,64 | 100,00 | — | 84,05 | 15,95 | 0,331 |
| 6 | 69 | 5,97 | 100,00 | — | 86,24 | 13,76 | 0,423 |
| 7 | 73 | 11,00 | 100,00 | — | 87,92 | 12,08 | 0,572 |
| 8 | 65 | 9,63 | 100,00 | — | 88,35 | 11,65 | 0,693 |
| 9 | 72 | 14,12 | 100,00 | — | 88,57 | 11,43 | 0,878 |

## Zahlentafel 21.

### Co. + 20 BeO.

Einwaage: 0,5794 g. Co. Temp. 900° BeO-Schiffchen.
5,2867 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % CO | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Co. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 58 | 5,41 | 43,08 | 56,92 | 31,54 | 68,46 | 0,077 |
| 2 | 52 | 5,54 | 43,08 | 56,92 | 39,38 | 60,62 | 0,103 |
| 3 | 54 | 3,35 | 100,00 | — | 70,09 | 29,91 | 0,227 |
| 4 | 70 | 4,24 | 100,00 | — | 82,74 | 17,26 | 0,317 |
| 5 | 73 | 4,58 | 100,00 | — | 85,22 | 14,78 | 0,401 |
| 6 | 72 | 8,94 | 100,00 | — | 87,25 | 12,48 | 0,501 |
| 7 | 74 | 13,27 | 100,00 | — | 88,76 | 11,24 | 0,683 |
| 8 | 120 | 14,01 | 100,00 | — | 90,79 | 9,21 | 0,841 |
| 9 | 96 | 14,89 | 100,00 | — | 90,19 | 9,81 | 1,019 |

## Zahlentafel 22.

### CoO.

Einwaage: 0,2020 g. CoO. Temp. 900° BeO-Schiffchen.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Aufgegebene ccm CO 0° / 760 | Analyse nach der Vers. % $CO_2$ | Entzog. ccm $O_2$ | Rest-sauerstoff in % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 48 | 9,59 | 93,66 | 4,52 | 18,74 |
| 2 | 48 | 17,04 | 93,80 | 10,12 | 12,24 |
| 3 | 48 | 15,85 | 92,58 | 7,38 | 6,81 |
| 4 | 55 | 15,34 | 92,58 | 7,14 | 0,87 |

## Zahlentafel 23.

### CoO + 10 BeO.

Einwaage: 0,2758 g. CoO, Temp. 900° BeO-Schiffchen.
0,9462 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Aufgegebene ccm CO 0° / 760 | Analyse nach der Vers. % $CO_2$ | Entzog. ccm $O_2$ | Rest-sauerstoff in % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 48 | 9,24 | 94,27 | 4,38 | 19,53 |
| 2 | 49 | 15,15 | 94,28 | 7,19 | 16,34 |
| 3 | 47 | 16,37 | 93,28 | 7,68 | 12,64 |
| 4 | 56 | 15,12 | 92,89 | 7,07 | 8,71 |
| 5 | 54 | 16,54 | 93,18 | 7,75 | 4,93 |

## Zahlentafel 24.

**Co + BeO.** (Kontrolle)

Einwaage: 0,8290 g. Co. Temp. 900° BeO-Schiffchen.
0,3626 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Co. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 58 | 6,12 | 43,08 | 56,92 | 38,60 | 61,40 | 0,024 |
| 2 | 96 | 4,47 | 100,00 | — | 84,94 | 15,06 | 0,083 |
| 3 | 71 | 4,63 | 100,00 | — | 90,61 | 9,31 | 0,120 |
| 4 | 72 | 5,69 | 100,00 | — | 90,89 | 9,11 | 0,165 |
| 5 | 73 | 15,75 | 100,00 | — | 91,82 | 8,18 | 0,277 |
| 6 | 75 | 16,74 | 100,00 | — | 91,25 | 8,75 | 0,402 |
| 7 | 72 | 16,97 | 100,00 | — | 91,15 | 8,85 | 0,531 |

## Zahlentafel 25.

**Co + 20 BeO.** (Kontrolle).

Einwaage: 0,4182 g. Co. BeO-Schiffchen. Temp. 900°
3,8146 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Co. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 67 | 4,44 | 47,27 | 52,73 | 28,16 | 71,84 | 0,146 |
| 2 | 74 | 5,24 | 47,27 | 52,73 | 40,38 | 59,62 | 0,208 |
| 3 | 62 | 4,62 | 100,00 | — | 81,69 | 18,31 | 0,352 |
| 4 | 72 | 6,23 | 100,00 | — | 86,79 | 13,21 | 0,490 |
| 5 | 67 | 9,48 | 100,00 | — | 88,89 | 11,11 | 0,669 |
| 6 | 65 | 9,06 | 100,00 | — | 90,55 | 9,45 | 0,814 |
| 7 | 66 | 12,31 | 100,00 | — | 90,43 | 9,57 | 1,011 |

## Zahlentafel 26.

**Fe — Blech.**

Einwaage: 1,1200 g. BeO-Schiffchen. Temp. 900°

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Fe. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 59 | 3,39 | 47,27 | 52,73 | 26,55 | 73,45 | 0,045 |
| 2 | 72 | 4,10 | 47,27 | 52,73 | 30,30 | 69,70 | 0,083 |
| 3 | 60 | 8,94 | 47,27 | 52,73 | 30,46 | 69,54 | 0,171 |
| 4 | 64 | 8,35 | 100,00 | — | 30,60 | 69,40 | 0,555 |
| 5 | 73 | 8,85 | 100,00 | — | 30,76 | 69,24 | 0,942 |

## Zahlentafel 27.

**Fe — Blech in BeO. eingebettet.**

Einwaage: 0,4900 g. Fe. BeO-Schiffchen. Temp. 900°

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Fe. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 58 | 3,56 | 47,27 | 52,73 | 15,98 | 84,02 | 0,163 |
| 2 | 72 | 4,49 | 47,27 | 52,73 | 27,07 | 72,93 | 0,295 |
| 3 | 61 | 4,12 | 47,27 | 52,73 | 29,13 | 70,87 | 0,404 |
| 4 | 66 | 6,38 | 47,27 | 52,73 | 30,59 | 69,41 | 0,559 |
| 5 | 72 | 9,20 | 100,00 | — | 30,50 | 69,50 | 1,492 |

## Zahlentafel 28.

**Ni + 20 BeO.**

(mit Kohlenoxyd zur Verflüchtigung des aktivierten Nickels als Ni—carbonyl vorbehandelt).

Einwaage: 0,3968 g. Ni = 0,3082 g. Ni.* BeO-Schiffchen. Temp. 900°
3,6390 g. BeO.

| No. | Versuchs-dauer in Stunden | Gasaufg. in ccm 0° / 760 | Analyse der Anfangslage % $CO_2$ | % CO | Analyse der Endlage % $CO_2$ | % CO | % $O_2$ bez. auf Ni. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 66 | 4,14 | 47,27 | 52,73 | 35,22 | 64,78 | 0,094 |
| 2 | 73 | 5,77 | 47,27 | 52,73 | 44,41 | 55,59 | 0,122 |
| 3 | 63 | 4,87 | 100,00 | — | 87,32 | 12,68 | 0,238 |
| 4 | 73 | 6,76 | 100,00 | — | 95,67 | 4,33 | 0,295 |
| 5 | 68 | 6,54 | 100,00 | — | 97,39 | 2,61 | 0,330 |
| 6 | 66 | 10,94 | 100,00 | — | 97,53 | 2,47 | 0,381 |

*) nach der Verflüchtigung.

# Kurventafeln.

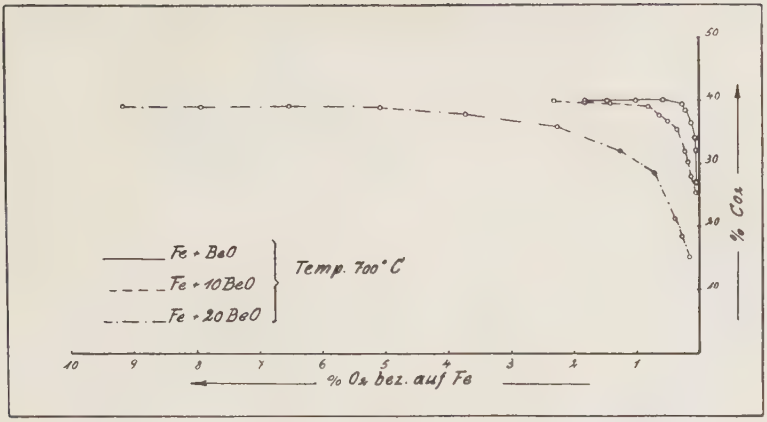


**Fig. 1.** (Vergl. S. 11).

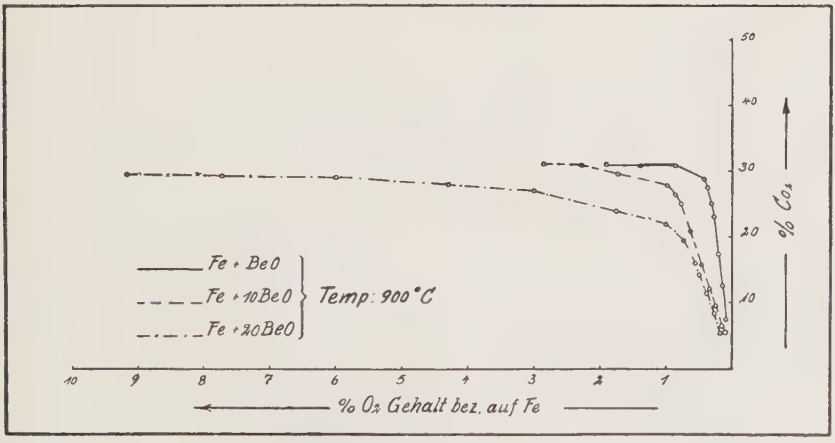


**Fig. 2.** (Vergl. S. 11).

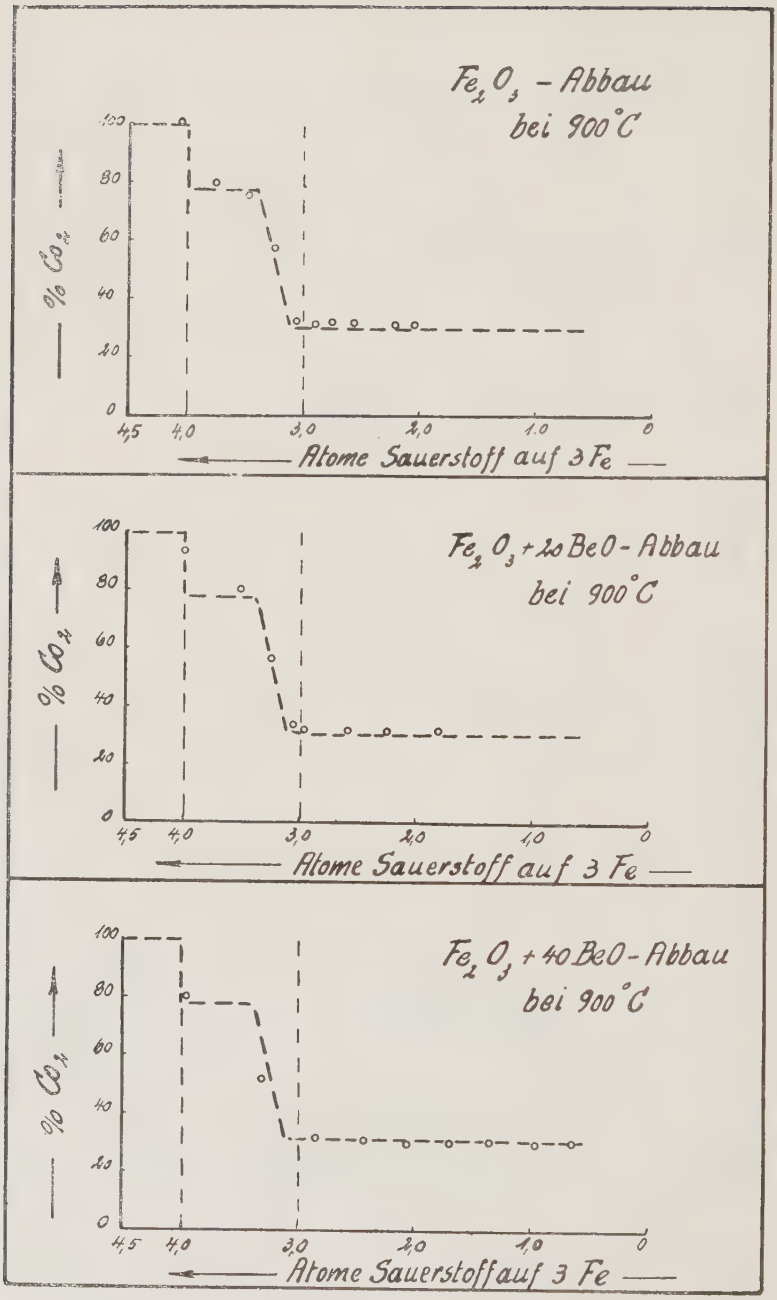


Fig. 3. (Vergl. S. 14).

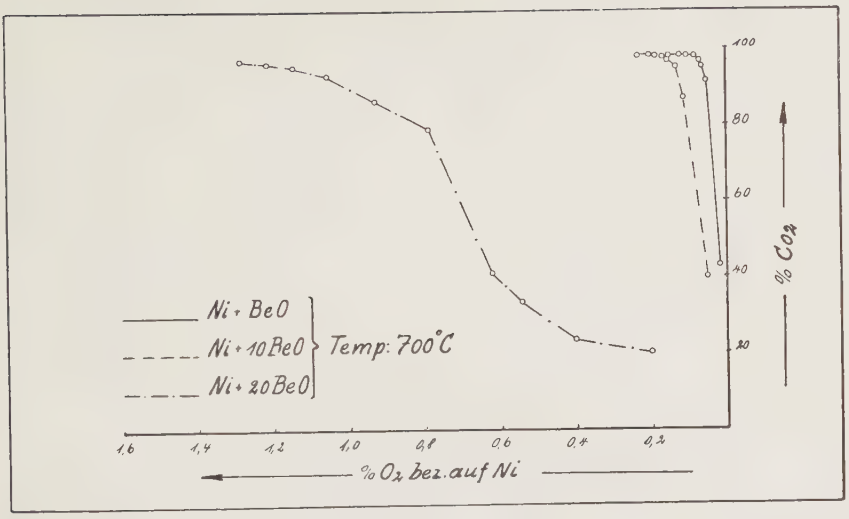


**Fig. 4.** (Vergl. S. 14).

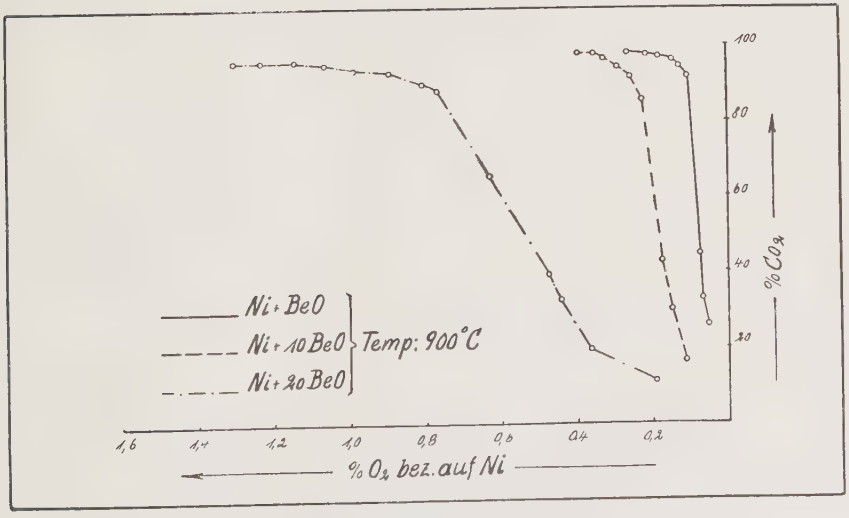


**Fig. 5.** (Vergl. S. 14).

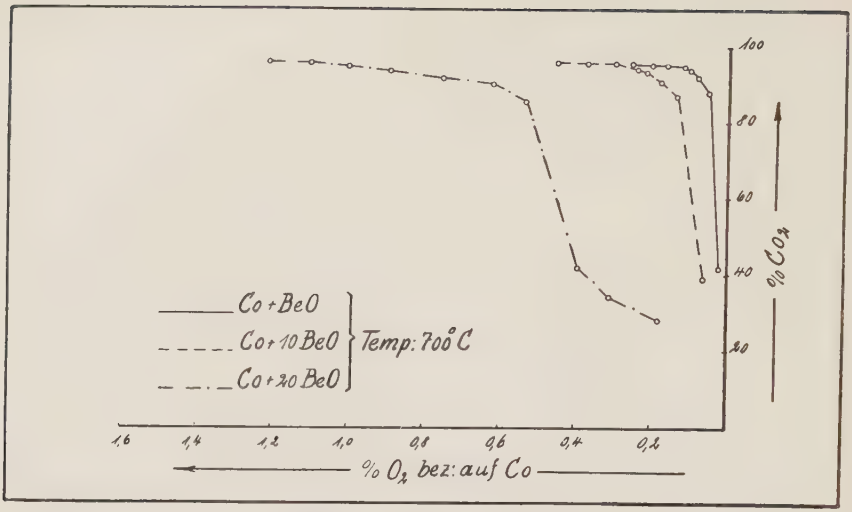


**Fig. 6.** (Vergl. S. 16).

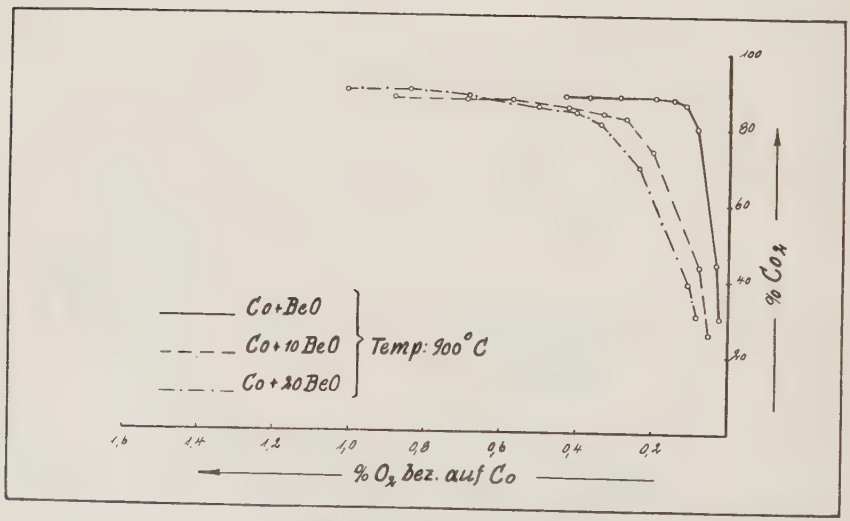


**Fig. 7.** (Vergl. S. 16).

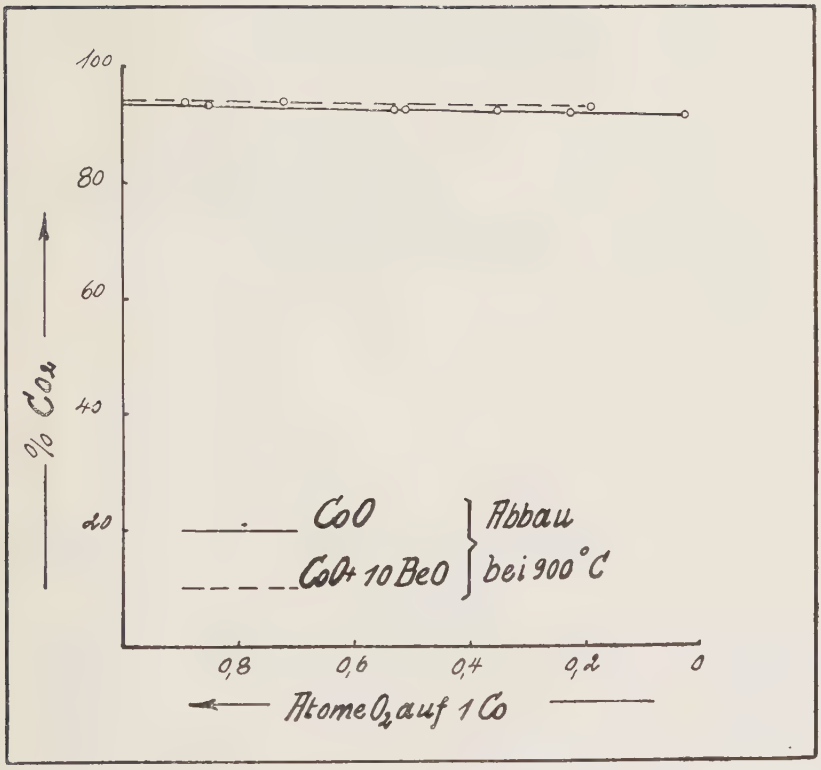


**Fig. 8.** (Vergl. S. 18).

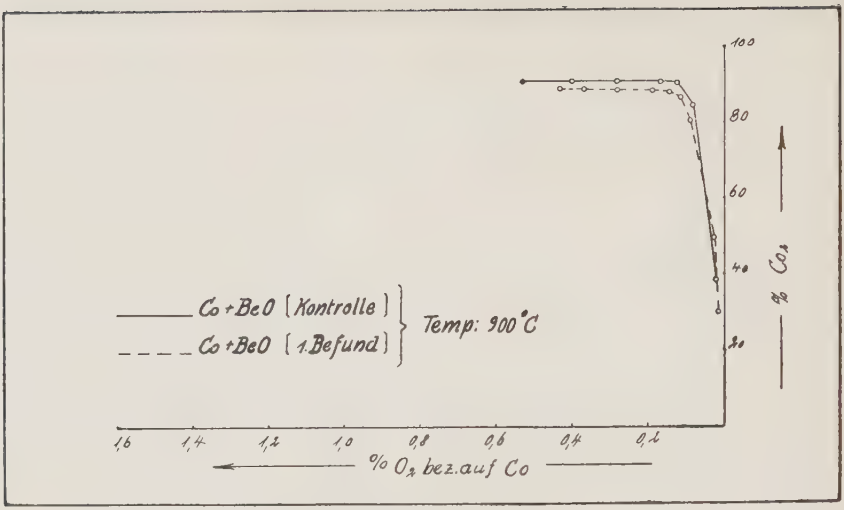


**Fig. 9.** (Vergl. S. 18).

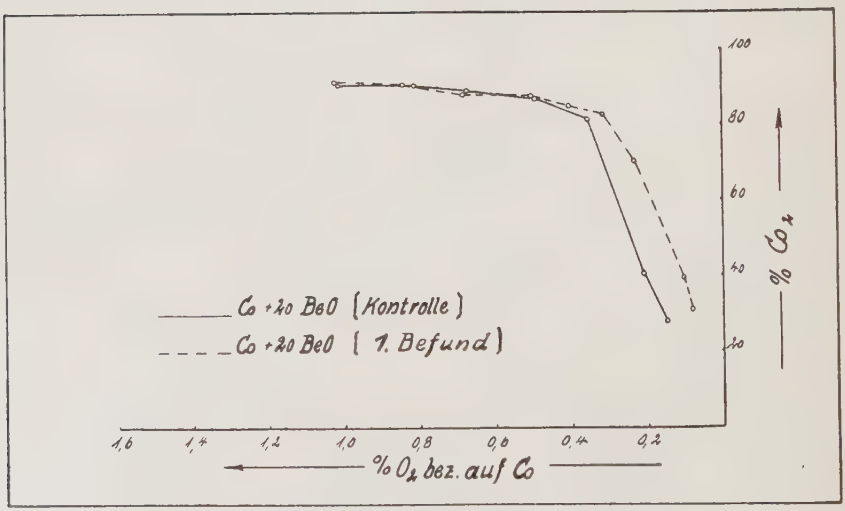


**Fig. 10.** (Vergl. S. 18).

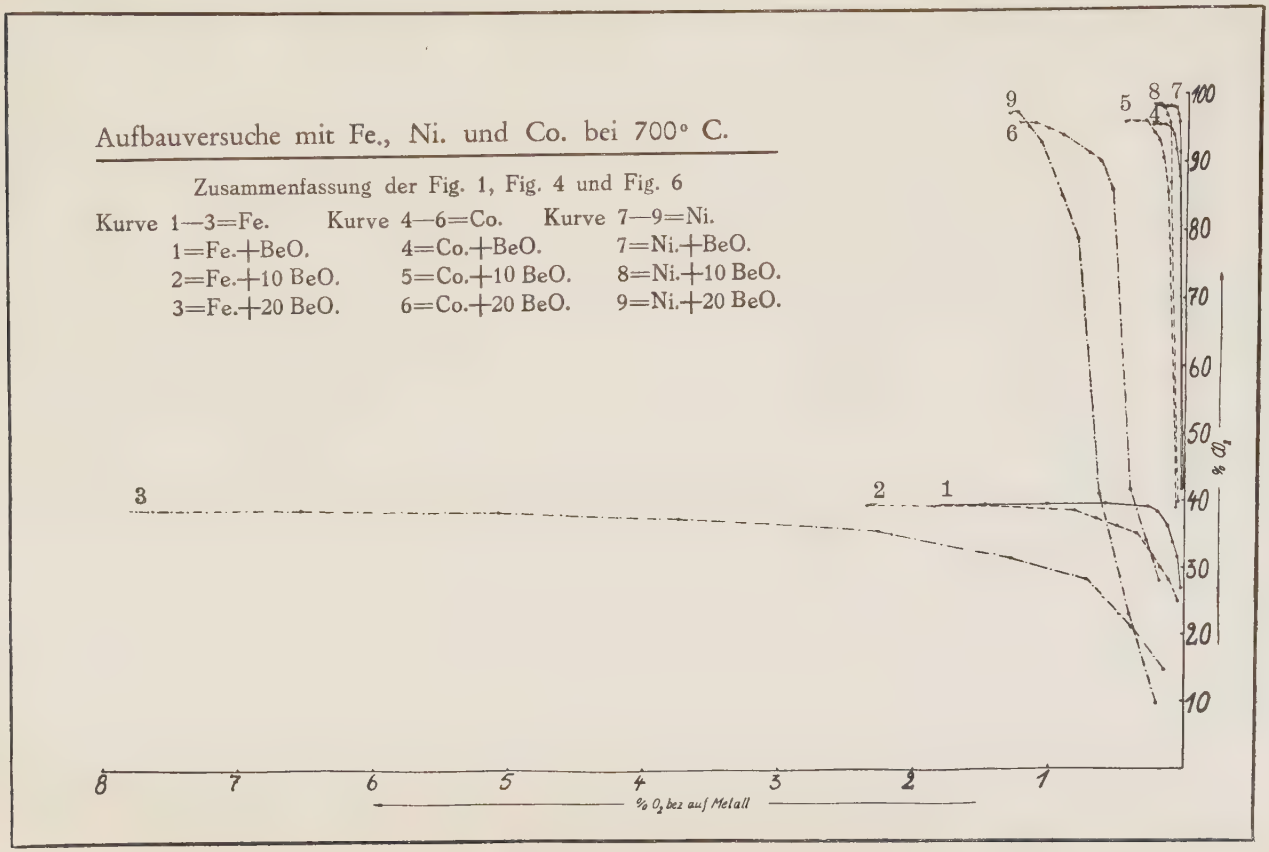


**Fig. 11.** (Vergl. S. 19).

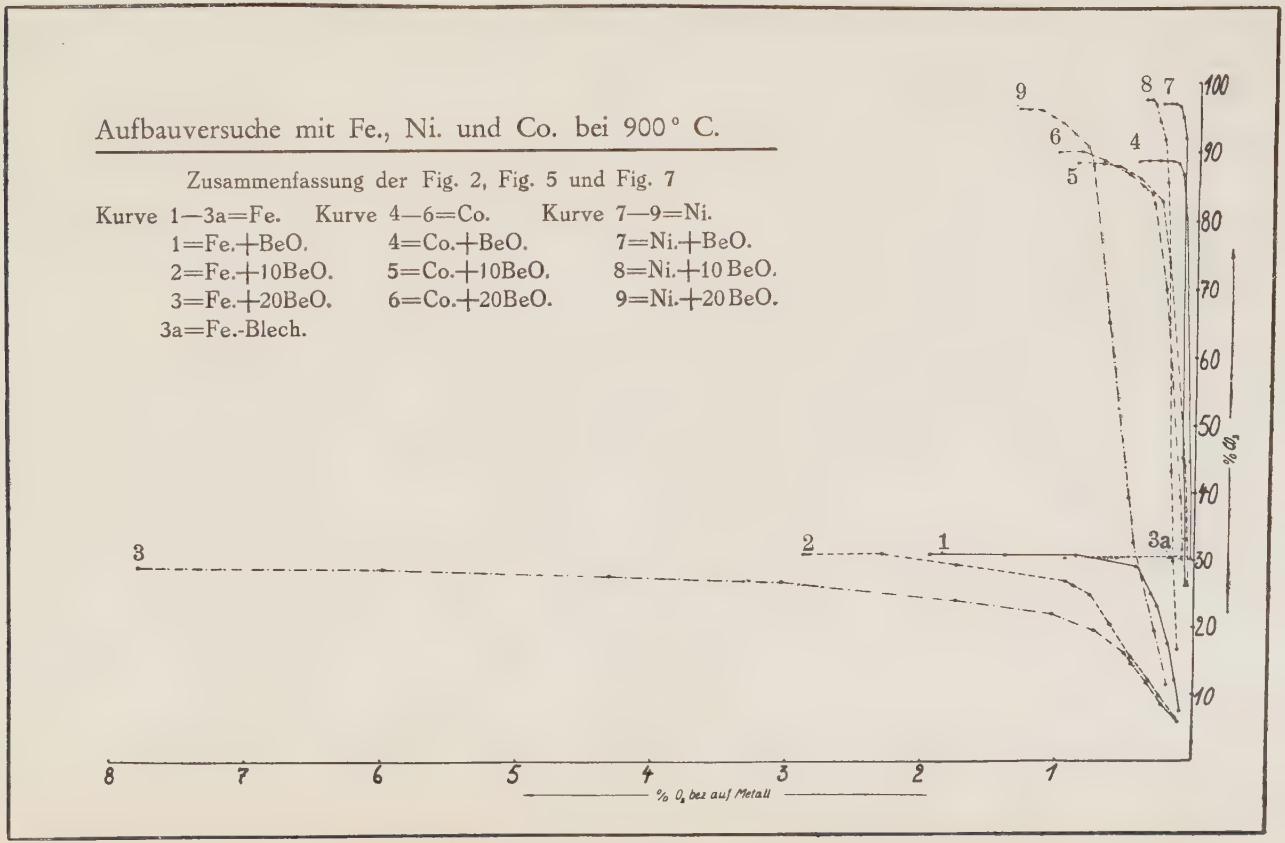


**Fig. 12.** (Vergl. S. 19).

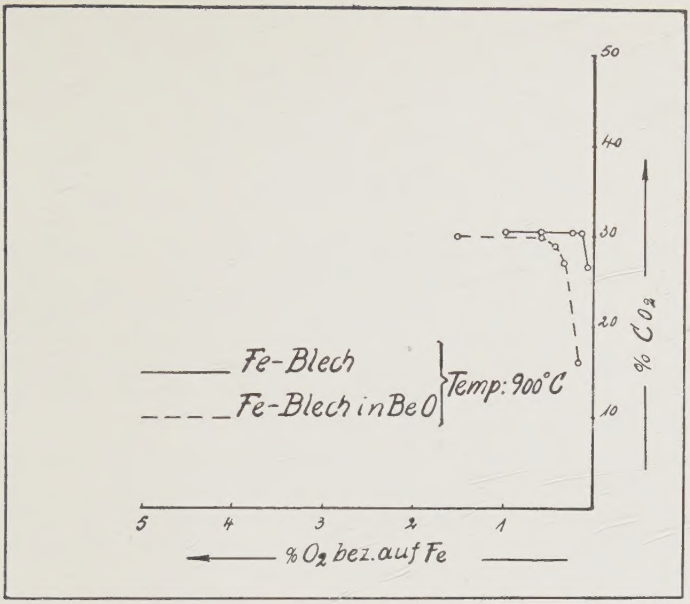


**Fig. 13.** (Vergl. S. 19).

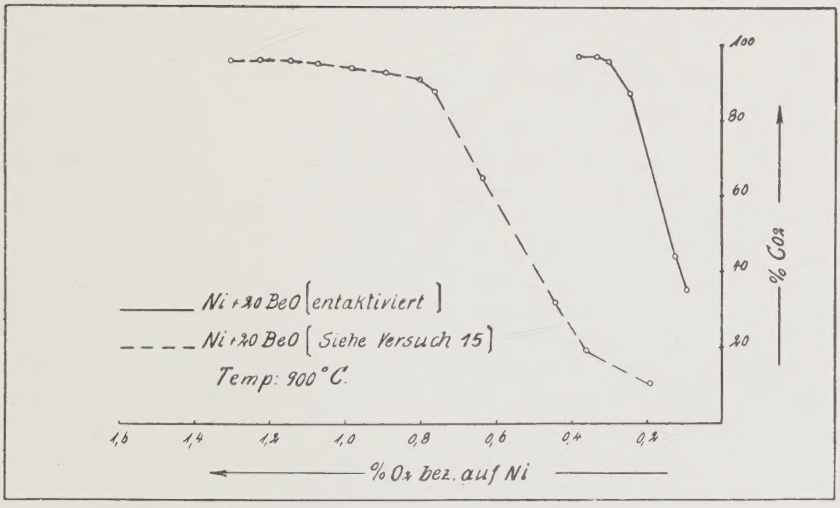


**Fig. 14.** (Vergl. S. 21).

## Lebenslauf.

Am 26. September 1904 wurde ich als Sohn des Maurerpoliers Hermann Schuth zu Berzhahn, Reg.-Bez. Wiesbaden, geboren. Ich gehöre der evangel. Religionsgemeinschaft an und bin Reichsdeutscher. In den Jahren 1910 bis 1914 besuchte ich zunächst die Volksschule in Dortmund und anschließend von 1914 bis 1921 die Realschule, die ich Ostern 1921 mit dem Zeugnis der mittleren Reife verließ.

Sodann trat ich 1921 in das chemische Laboratorium der Hoesch-Köln-Neuessen A.G. in Dortmund ein.

Im November 1928 legte ich im Kultusministerium zu Berlin die Begabten-Reifeprüfung ab und erlangte so die Berechtigung zum Hochschulstudium.

Wintersemester 1928/29 studierte ich Chemie, Physik und Mineralogie an der Universität Köln. Ab Sommer-Semester 1929 war ich an der Universität Münster immatrikuliert und legte hier im Sommer-Semester 1930 das erste Verbandsexamen und schließlich im Wintersemester 1930/31 das zweite Verbandsexamen ab.

Der Wirtschaftslage wegen mußte ich nach Schluß des Wintersemesters 1931/32 mein Studium unterbrechen und war als Betriebschemiker bei der Hoesch-Köln Neuessen A.G. in Dortmund tätig. Im Sommer 1935 begann ich im Einverständnis mit Herrn Geheimrat Prof. Dr. Schenck mit den experimentellen Arbeiten für die vorliegende Dissertation, deren Durchführung mir in entgegenkommender Weise seitens der Direktion der Hoesch-Köln Neuessen A.G. in einem Betriebslaboratorium derselben ermöglicht wurde.

Die abgeschlossene Arbeit wurde am 28. Juni 1937 von der Philosophischen Fakultät der Philipps Universität zu Marburg als Dissertation angenommen.

Die mündliche Prüfung fand am 1. Juli 1937 statt. Nach Ablegung dieser Prüfung setzte ich meine Tätigkeit bei der Hoesch-Köln Neuessen A.G. für Bergbau und Hüttenbetriebe in Dortmund fort.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Köln: A. Darapski, J. Loevenich.

in Münster: R. Schenck, H. Ley, W. Langenbeck, R. Fricke, G. Schmidt, E. Ernst.